ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE
STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG
VON

ARRHENIUS-STOCKHOLM, BECKMANN-BERLIN, BERTHELOT-PARIS, BREDIG-KARLSRUHE, BRÜHL-HEIDELBERG, COHEN-UTRECHT, GOLDSCHMIDT-KRISTIANIA, GULDBERG-KRISTIANIA, GUYE-GENF, HABER-BERLIN, HANTZSCH-LEIPZIG, HORSTMANN-HEIDELBERG, LANDOLT-BERLIN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LEHMANN-KARLSRUHE, MENDELEJEFF-ST. PETERSBURG, MENSCHUTKIN-ST. PETERSBURG, L. MEYER-TÜBINGEN, V. MEYER-HEIDELBERG, NERNST-BERLIN, NILSON-STOCKHOLM, NOYES-PASADENA, PETTERSSON-STOCKHOLM, PFAUNDLER-GRAZ, RAMSAY-LONDON, RAOULT-GRENOBLE, RICHARDS-CAMBRIDGE, SCHIFF-MODENA, SPRING-LÜTTICH, STOHMANN-LEIPZIG, THOMSEN-KOPENHAGEN, THORPE-LONDON, WAAGE-KRISTIANIA, WALDEN-ROSTOCK, WEGSCHEIDER-WIEN

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

109. BAND, 3./4. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT UND 1 TAFEL



LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
1924

Ausgegeben am [illegible]. Mai 1924
Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Die Einstellung von Luft auf bestimmte Trocknungs- oder Feuchtungsgrade mit Hilfe von Salzen und ähnlichen Stoffen, und das „relative Trocknungsvermögen“ der Stoffe als Mass ihrer Hygroskopie.

Von

Julius Obermiller.

Mitbearbeitet von Martha Goertz.

(Mitteilung aus dem Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie, M.-Gladbach.

(Eingegangen am 30. 11. 23.)

Die Einstellung von Luft oder anderen Gasen auf einen beliebigen Grad der Trocknung oder Feuchtung ist ein Problem, dass bisher nur in recht unvollkommenem Masse gelöst worden ist. Zwar sind schon vor einer Reihe von Jahren Untersuchungen hierüber von J. Habermann[1]) durch eine vorläufige Mitteilung angekündigt gewesen, aber der Mitteilung ist die Abhandlung bis zum heutigen Tage nicht gefolgt.

Als der von vornherein für die Feuchtigkeitseinstellung von Luft oder Gasen gegebene Weg darf ein Zusammenbringen von ihnen mit wässerigen Lösungen geeigneter Salze oder ähnlicher solcher Stoffe gelten, über deren Dampfdrucke bei den verschiedensten Temperaturen und auch Konzentrationen zudemhin ein bereits sehr reichhaltiges Beobachtungsmaterial vorliegt. Die wässerigen Lösungen lassen sich naturgemäss aber nur dann mit befriedigendem Erfolge für die Feuchtigkeitseinstellung verwenden, wenn dafür Sorge getragen wird, dass ihre Konzentration immer auf der gleichen Höhe erhalten bleibt.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 52, 303 (1913).

Dieses gelingt nun in besonders einfacher Weise, wenn man die Stoffe nicht in Form ausgesprochener Lösungen, sondern in festem, aber gefeuchtetem und bei Bedarf durch Zufuhr von Feuchtigkeit auch dauernd feucht zu haltendem Zustande verwendet. Sie wirken so einfach als Lösungen von maximaler Konzentration mit einer Höchstmenge von Bodenkörper und setzen dabei dem durchtretenden Gasstrome bei geeigneter Kristallgrösse einen geringeren Widerstand als ausgesprochene Lösungen entgegen. Der über den feuchten Stoffen sich einstellende Feuchtigkeitsgrad der Gase ist ausser von der Art der Stoffe natürlich auch von der Temperatur abhängig und entspricht dem Dampfdrucke der höchstkonzentrierten Lösung der Stoffe bei der in Frage stehenden Temperatur. Findet hier eine Trocknung der Gase, d. h. eine Wasseraufnahme seitens der Stoffe, statt, dann wird die die letzteren umkleidende Lösung durch Nachlösen einer entsprechenden Menge des Stoffes sehr rasch wieder auf die Höchstkonzentration kommen.

Die Untersuchung des über den verschiedenartigsten feuchten Stoffen sich einstellenden Feuchtigkeitsgleichgewichts habe ich durchweg mit Luft ausgeführt, und des Vergleichs halber habe ich die Untersuchung dann auch auf trockene Stoffe ausgedehnt. Hierzu soll an dieser Stelle schon darauf hingewiesen sein, dass über trockenen Stoffen stets eine erheblich niedrigere Luftfeuchtigkeit als über feuchten sich einstellt. Gerade aus diesem Grunde würden die feuchten Stoffe zur Aufrechterhaltung einer möglichst gleichbleibenden Luftfeuchtigkeit den trockenen Stoffen im allgemeinen vorzuziehen sein, sofern es sich nicht um in verwitterndem oder vollkommen entwässertem Zustande zu verwendende, ursprünglich kristallwasserhaltige Stoffe, wie etwa das entwässerte Calciumchlorid, oder gar um die Hochtrocknung der Luft handelt. Im übrigen besitzen diejenigen Stoffe, die bei den praktisch in Frage kommenden Feuchtigkeitsgraden der Luft dauernd als hygroskopisch sich erweisen, wie z. B. das kristallisierte Calciumchlorid, in der Regel an sich schon die genügende Feuchtigkeit.

Zur Auffindung der für die verschiedenen Feuchtigkeitsabstufungen der Luft sich eignenden Stoffe habe ich zuerst eine grössere Anzahl von ihnen einer groben Bestimmung des ihnen entsprechenden Luftfeuchtigkeitsgleichgewichts unterworfen, indem ich die Stoffe jeweils gleichzeitig mit einem gut justierten Haarhygrometer (s. u.) in einen genügend grossen, halslosen Präparatenzylinder mit Glasdeckel eingeschlossen habe. Die feinere Bestimmung der Luftfeuchtigkeit bei den auch hinsichtlich ihrer Kristallform als besonders geeignet erwiesenen Stoffen habe ich dann mit Hilfe der kürzlich von mir beschriebenen Methode

zur direkten oder auch indirekten Bestimmung der relativen Luftfeuchtigkeit[1]) ausgeführt.

Bei dieser Methode wird die Luftfeuchtigkeit mit Phosphorpentoxyd absorbiert und zur Wägung gebracht, und die Messung des Luftvolumens ist dabei durch die Messung der Strömungsgeschwindigkeit der zu untersuchenden Luft ersetzt. Im Falle der direkten Methode wird die Luft jeweils durch den in einem Chlorcalciumturm eingeschlossenen Stoff hindurchgeführt, worauf der Luftstrom dann mit Hilfe von sog. Strömungsmessern in zwei genau gleiche Hälften geteilt wird. Die Luftstromhälfte I wird nun sofort durch ein gewogenes, mit Phosphorpentoxyd gefülltes Absorptionstürmchen hindurchgeschickt, wogegen die Luftstromhälfte II erst durch Passieren einer Feuchtflasche bei Gleichhalten der Temperatur auf den maximalen Feuchtigkeitsgehalt gebracht wird, um jetzt ebenfalls durch ein Absorptionstürmchen geführt zu werden. Das Verhältnis der in den beiden Pentoxydtürmchen zurückgehaltenen Feuchtigkeit entspricht so in jedem Augenblick dem Verhältnis der mit dem vorgelegten Stoffe im Gleichgewicht stehenden Luftfeuchtigkeit (I) zur maximalen Luftfeuchtigkeit bei der gleichen Temperatur (II). Hieraus ergibt sich ohne weiteres die relative Feuchtigkeit der durch den Stoff hindurchgetretenen Luft und damit auch ihr absoluter Feuchtigkeitsgehalt.

Bei der indirekten Methode fällt die Feuchtflasche weg, und an ihrer Stelle wird ein beliebiger anderer Stoff eingesetzt, so dass dadurch nun das gegenseitige Verhältnis der relativen Luftfeuchtigkeit der zwei, auf den beiden Seiten eingeschalteten Stoffe sich ergibt. Die indirekte Methode eignet sich so besonders für den Vergleich von zwei, in der Feuchtigkeitseinstellung nahe zusammenliegenden Stoffen.

Für die Prozentzahl der den Stoffen und ebenso auch ihren Lösungen entsprechenden relativen Luftfeuchtigkeit möchte ich die abgekürzte Bezeichnung „Luftfeuchtigkeitszahl“ in Vorschlag bringen. Diese Luftfeuchtigkeitszahl vermag einen sehr brauchbaren Massstab für das Trocknungs- oder Feuchtungsvermögen der Stoffe, d. h. den Grad ihrer Hygroskopie, abzugeben. Liegt die gerade herrschende relative Luftfeuchtigkeit oberhalb der Luftfeuchtigkeitszahl der Stoffe, dann ziehen die letzteren Feuchtigkeit aus der Luft an und ihre Hygroskopie tritt in die Erscheinung. In dem entgegengesetzten Falle dann, wo die herrschende Luftfeuchtigkeit unter die Luftfeuchtigkeitszahl der Stoffe herabsinkt, findet Wasserabgabe seitens der Stoffe an

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 178 (1923).

die Luft statt und sie werden wieder trocken. Die Feuchtigkeit bewegt sich hier also stets von der höheren nach der niedrigeren Prozentzahl hin, und ein Stoff wird um so hygroskopischer sein und damit ein um so stärkeres Trocknungsvermögen besitzen, je niedriger seine Luftfeuchtigkeitszahl liegt.

Die Luftfeuchtigkeitszahl der Stoffe wächst somit in dem umgekehrten Sinne wie das Trocknungsvermögen oder die Hygroskopie, und es erscheint mir deshalb empfehlenswert, als eigentliches Mass für das Trocknungsvermögen oder die Hygroskopie diejenige Prozentzahl zu wählen, durch welche die Luftfeuchtigkeitszahl auf 100 % ergänzt wird. Diese Ergänzungszahl möchte ich als das „relative Trocknungsvermögen" der Stoffe bezeichnen. Sie würde einfach zum Ausdruck bringen, um welchen prozentualen Anteil ein Stoff den Dampfdruck des Wassers bei der in Frage stehenden Temperatur herabzudrücken vermag. Je grösser also das relative Trocknungsvermögen ist, um so grösser ist nun auch das tatsächliche Trocknungsvermögen und die Hygroskopie der Stoffe, und die Hygroskopie tritt stets dann in die Erscheinung, wenn relatives Trocknungsvermögen und vorhandene relative Luftfeuchtigkeit zusammen mehr als 100 % ergeben und die Luft damit einen das Gleichgewicht überschreitenden Feuchtigkeitsgrad besitzt.

Wird beispielsweise bei einer bestimmten Temperatur gefunden, dass die über einem Stoffe sich einstellende relative Feuchtigkeit der Luft 75 % beträgt, dann besitzt der Stoff bei dieser Temperatur die Luftfeuchtigkeitszahl 75 %. Das relative Trocknungsvermögen des Stoffes beträgt sodann $100 - 75 = 25$ %, d. h. der Stoff vermag den Dampfdruck des Wassers bei der gegebenen Temperatur um 25 % herabzudrücken. Er wird sich so nur dann als hygroskopisch erweisen, wenn diese 25 % mit der gerade vorhandenen relativen Luftfeuchtigkeit zusammen mehr als 100 % ausmachen, d. h. wenn die relative Luftfeuchtigkeit oberhalb 75 % liegt. Unterhalb der 75 % bleibt der Stoff trocken oder er wird trocken. Bei 100 % relativen Trocknungsvermögens, wie sie in praktisch hier in Betracht kommendem Masse bei Phosphorpentoxyd anzutreffen sind, würde natürlich der höchste Grad von Trocknungsvermögen oder Hygroskopie erreicht sein.

Die ersten besonders eingehenden Untersuchungen über die Luftfeuchtigkeitszahl und das relative Trocknungsvermögen der Stoffe führte ich mit feuchtem und trockenem Kochsalz verschiedenen Reinheitsgrades aus. Dieses Salz besitzt eine bei allen Temperaturen annähernd gleich-

bleibende Wasserlöslichkeit, so dass bei ihm durch Änderung der Temperatur keine nennenswerte Änderung in der Konzentration der die Kristalle umkleidenden Lösung hervorgerufen wird.

Die Ausführung der Versuche erfolgte ohne Verwendung eines Thermostaten. Dafür sind die Versuche in einem abgeschlossenen, vor Bestrahlung und Luftzug bestens geschützten Raume vorgenommen worden, der mit elektrischer Heizung und mit Ventilationsvorrichtungen zur Abführung der während der Versuchsausführung sehr störend sich bemerkbar machenden menschlichen Körperwärme versehen war. Die Temperatur liess sich so ohne grosse Mühe innerhalb eines Grades halten, und besonders leicht gelang dies bei künstlich erhöhter Temperatur, die deshalb für die Versuche im allgemeinen bevorzugt wurde. Am besten geeignet erschien eine Temperatur von 24—25°.

Für die Einstellung der Luftfeuchtigkeit genügte ein einziger Kochsalzturm mit einem Inhalte von 150—200 g vollkommen, und ebenso war auch für alle weiterhin noch von mir untersuchten Stoffe ein einziger Turm durchaus ausreichend.

Im Falle des feuchten Salzes, das am besten einen gut durchzumengenden Zusatz von 10 bis höchstens 20% Wasser bekommt, so dass es allenfalls nur ganz schwach abtropft, schaltete ich dem Kochsalzturme für die beiden ersten Versuche zur vorherigen Hochfeuchtung der einzustellenden Luft jeweils noch einen Turm mit nassem Bimsstein vor, und umgekehrt für die beiden weiteren Versuche zur nunmehrigen Vortrocknung der Luft einen Turm mit entwässertem Calciumchlorid.

Im Falle des trockenen Salzes dann, das bei höherer Temperatur vorgetrocknet worden war, wurde die einzustellende Luft in allen vier Fällen vorgefeuchtet. Das bewirkte infolge des nun steigenden Wassergehaltes des Salzes ein deutlich erkennbares Anwachsen der Luftfeuchtigkeitszahl mit jedem folgenden Versuche. Da aber bereits vor Beginn der eigentlichen Bestimmung — zum Zwecke des Temperatur- und Feuchtigkeitsausgleichs innerhalb der Apparatur — 15 Minuten lang Feuchtluft durch das trockene Salz hindurchgeleitet worden war, war anzunehmen, dass bereits bei der ersten Bestimmung ein etwas zu hoher Wert gefunden wurde. Dies ist durch die nun gleichzeitig beigefügte, auf besondere Weise ausgeführte Hygrometermessung tatsächlich auch bestätigt worden, weshalb hier die Hygrometermessung oder doch jedenfalls das nach meiner Methode erhaltene erste Versuchsergebnis für die Berechnung des relativen Trocknungsvermögens zu Grunde zu legen ist.

Zur Ausführung der Hygrometermessung wurde das Haarhygrometer im Interesse eines möglichst genauen Hygrometerwertes zuerst mit dem feuchten Kochsalze in den Präparatenzylinder eingeschlossen und auf die nach meiner Methode bereits vorher bestimmt gewesene Luftfeuchtigkeitszahl des feuchten Salzes richtig gestellt. Hierauf wurde das Hygrometer bei gleichbleibender Temperatur in ähnlicher Weise mit dem gut getrockneten Salze zusammengegeben, wobei in dem Falle, dass die Feuchtigkeit der Aussenluft unterhalb der zu erwartenden Luftfeuchtigkeitszahl des trockenen Salzes lag, die in dem Zylinder befindliche Luft erst durch ein vorsichtiges Zublasen von Atemluft mittels eines Schlauches etwas angefeuchtet wurde. Die Ablesung des Hygrometers konnte frühestens nach $1^1/_2$—2 Stunden erfolgen.

Die Genauigkeit der auf diese Weise mittels des vorher richtig gestellten Hygrometers hier und späterhin gewonnenen Werte ist eine recht befriedigende. Nach zahlreichen Vergleichsmessungen liegt sie innerhalb einiger weniger Prozente.

In Tabelle 1 sind die für die Luftfeuchtigkeitszahl und das relative Trocknungsvermögen des Kochsalzes gefundenen Werte, die — von dem Hygrometerwerte abgesehen — nach der direkten Methode unter Verwendung von je etwa 7 Litern Luft bestimmt worden sind, zusammengestellt.

Aus den Versuchen ergibt sich, dass das trockene Kochsalz eine erheblich niedrigere Luftfeuchtigkeitszahl und damit ein stärkeres Trocknungsvermögen als das feuchte Salz besitzt.

Auch in sämtlichen sonst noch von mir untersuchten Fällen wiesen die trockenen Stoffe, wie bereits hervorgehoben worden ist, ein stärkeres und zum Teil sogar sehr viel stärkeres Trocknungsvermögen als die feuchten Stoffe auf, und zwar auch im Falle der besonders für diese Untersuchungen sich eignenden kristallwasserfreien Stoffe, so dass man annehmen darf, dass vor dem Eintritt der eigentlichen Lösung eines Stoffes immer erst eine ziemlich starke Adsorption des Lösungsmittels an dem Stoffe stattfindet, welche die Anziehungskraft der höchstkonzentrierten Lösung des Stoffes für das Lösungsmittel übersteigt, und dass durch diese Adsorption des Lösungsmittels das Gefüge des Stoffes aufgelockert wird, bis schliesslich Zerfall und damit Lösung erfolgt.

Was weiterhin die im Falle des feuchten Kochsalzes erhaltenen Werte anbetrifft, so stimmen diese unter sich ganz überraschend gut überein. Hierbei haben nicht nur die verschiedenen Reinheitsgrade des Kochsalzes die gleiche Luftfeuchtigkeitszahl ergeben, sondern die

Tabelle 1.

Reinheitsgrade des Kochsalzes	Zustand	Temperatur-Grade	Wassergehalt in mg der beiden Luftstromhälften		Luftfeuchtigkeitszahl		Relatives Trocknungsvermögen %
			I	II korr.	Einzelbestimmungen %	Durchschnitt %	
Chemisch rein, Kahlbaum	trocken	24—25	88·8	133·4	66·6	66 (= Hygrometerwert)	34
			93·9	139·8	67·2		
			94·6	138·7	68·2		
			96·0	139·7	68·7		
	feucht	18—19	84·8	114·4	74·2	74·6	25·4
			86·4	114·7	75·3		
			82·6	111·2	74·3		
			87·6	117·8	74·4		
	feucht	24—25	120·1	160·0	75·1	74·9	25·1
			109·8	147·1	74·7		
			111·5	148·7	75·0		
			111·5	149·5	74·6		
Deutsches Arzneibuch	feucht	24—25	111·6	148·7	75·1	75·0	25·0
			113·8	152·9	74·5		
			112·4	149·6	75·2		
			112·0	149·0	75·2		
Technisches Salz	feucht	24—25	112·7	149·4	75·5	75·2	24·8
			112·0	150·2	74·6		
			112·5	149·5	75·2		
			113·4	150·6	75·3		

Zahl ist auch bei den beiden, um 6° voneinander verschiedenen Versuchstemperaturen die gleiche geblieben, obwohl sie doch — zu 75 % gerechnet — bei 18° einem absoluten Feuchtigkeitsgehalt der Luft von 11·6 g/cbm und bei 24° von 16·3 g/cbm, d. h. beinahe der Hälfte mehr, entspricht.

Diese Feststellung, dass die Luftfeuchtigkeitszahl des feuchten Kochsalzes durch die Temperaturveränderung in keinem erkennbaren Masse beeinflusst worden ist, kann einerseits darin eine gewisse Erklärung finden, dass die Konzentration der die Kristalle umkleidenden, gesättigten Kochsalzlösung bei allen Temperaturen annähernd die gleiche bleibt. Andererseits scheint hier aber noch eine bestimmte, allgemeiner gültige Gesetzmässigkeit vorzuliegen, die schon aus den zahlreichen, auf rein physikalischem Wege von anderer Seite ermittelten Werten für die Dampfdrucke wässeriger Lösungen der verschiedensten Art und

Konzentration bei Temperaturen zwischen 0 und 100°[1]) sich ableiten lässt.

Nach dieser Gesetzmässigkeit, deren praktische Bedeutung bisher vielleicht nicht genügend erkannt oder beachtet worden ist, würde die Luftfeuchtigkeitszahl und damit das relative Trocknungsvermögen von Salzen und ähnlichen Stoffen oder ihren Lösungen nur in recht untergeordnetem Masse von der Temperatur abhängig und somit bei allen Temperaturen von annähernd gleicher Grösse sein. Mit anderen Worten ausgedrückt würde durch die Stoffe oder ihre wässerigen Lösungen der Dampfdruck des Wassers bei allen Temperaturen um einen jeweils annähernd gleichen, bei Lösungen von der Menge des gelösten Stoffes natürlich noch abhängigen prozentualen Betrag herabgedrückt werden. Demnach würden die Kurven des bei den verschiedenen Temperaturen sich einstellenden Dampfdruckes von Wasser und irgend einer Lösung so ziemlich parallel[2]) verlaufen.

Die Abweichungen von der strengen Gesetzmässigkeit hier würden nach den in grosser Anzahl von mir durchgerechneten, an der genannten Literaturstelle zu findenden Fällen von wässerigen Lösungen vor allem in einer mit Steigerung der Temperatur vielfach anzutreffenden gewissen Steigerung des relativen Trocknungsvermögens bestehen, doch konnte ich im Gegensatz hierzu bei den Lösungen von Natrium- und Kaliumkarbonat, sowie von Magnesium-, Calcium- und Strontiumchlorid rechnerisch eine Abnahme des Trocknungsvermögens mit steigender Temperatur feststellen.

Von etwas grösserem Einfluss scheinen dann Konzentrationsänderungen zu sein. Hier war fast in allen Fällen mit Steigerung der Konzentration ein zum Teil recht erhebliches Ansteigen des relativen Trocknungsvermögens — bezogen auf die gleichen Mengen des gelösten Stoffes — zu berechnen. Dieses Ansteigen würde aber in der bereits von mir besprochenen Feststellung, dass die trockenen Stoffe ein noch grösseres Trocknungsvermögen als die feuchten Stoffe oder die sie umkleidenden höchstkonzentrierten Lösungen besitzen, eine wertvolle Bestätigung finden. Es wäre so einfach anzunehmen, dass mit Anreicherung eines Stoffes in einer Lösung, d. h. mit dem Zurückgehen ihres Wassergehaltes, das höhere Trocknungsvermögen des wasserfreien,

---

[1]) Vgl. Landolt-Börnstein, Physik. Chem. Tabellen, 4. Aufl. 1912, S. 410 ff.

[2]) Einzelne Feststellungen dieser Art waren zwar bereits bekannt, doch habe ich über eine allgemeinere Gültigkeit der Gesetzmässigkeit keinerlei Angaben finden können.

trockenen Stoffes in immer stärker werdendem Masse zur Geltung gelangt.

Die einzigen Ausnahmen von dem Ansteigen des Trocknungsvermögens mit der Konzentration ergaben sich bei der Berechnung im Falle des Natriumnitrat und des Natriumchlorat, bei denen bei ganz hohen Konzentrationen ein plötzliches Zurückgehen des Trocknungsvermögens festzustellen war. Im Gegensatz hierzu habe ich selbst aber in beiden Fällen — wie überhaupt durchweg — finden können, dass das trockene Salz jedenfalls ein stärkeres Trocknungsvermögen als das feuchte Salz besitzt.

Im übrigen wird man bei den Bestimmungen des Dampfdruckes oder des Trocknungsvermögens der Lösungen stets mit gewissen Störungen — vor allem durch Dissoziation oder Assoziation der Moleküle — zu rechnen haben, wie solche bekanntlich auch bei den Molekulargewichtsbestimmungen durch Siedepunktserhöhung oder Gefrierpunktserniedrigung nach Raoult-Beckmann sich bemerkbar machen. Dazuhin darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass bei den Feststellungen des Dampfdruckes der Lösungen, die den Berechnungen hier zugrunde gelegt worden sind, manchmal vielleicht recht erhebliche Versuchsfehler, hervorgerufen etwa durch Temperaturschwankungen, sich eingeschlichen haben könnten, und in der Tat weichen die von den verschiedenen Autoren für die gleichen Dampfdrucke gegebenen Werte bis um mehrere Prozente voneinander ab.

Was nun meine weiteren Untersuchungen[1]) über die Luftfeuchtigkeitszahl und das relative Trocknungsvermögen der Stoffe anbelangt, so sind die hier erhaltenen Resultate in der Tabelle 2 zusammengestellt. Bei den Stoffen, die vorwiegend Salze darstellen, ist der Vollständigkeit halber auch das Kochsalz nochmals mit aufgezählt worden. Im Falle der kristallwasserhaltigen Stoffe ist der Verwitterungsgrad durch die Prozente des noch vorhandenen Kristallwassergehaltes (% aq.) zum Ausdruck gebracht.

Die erhaltenen Einzelwerte der Bestimmungen lagen im Falle der feuchten oder nur teilweise verwitterten Stoffe durchweg wieder sehr nahe beisammen, weshalb hier einfach jetzt die Durchschnittswerte, und zwar von mindestens je vier Bestimmungen, gegeben sind. Im Falle der trockenen oder vollkommen verwitterten Stoffe dagegen, bei denen, ebenso wie beim trockenen Kochsalze, ein mit jedem folgenden Versuche meist sehr deutlich erkennbares Ansteigen der Luftfeuchtig-

[1]) Die bei den Untersuchungen gewonnenen Feststellungen sind zum Teil in verschiedenen Patentanmeldungen niedergelegt, die auch im Auslande eingereicht worden sind.

Tabelle 2.

Stoffart	Feuchtigkeitszustand	Luftfeuchtigkeitszahl 18–19° %	Luftfeuchtigkeitszahl 24–25° %	Relatives Trocknungsvermögen 18–19° %	Relatives Trocknungsvermögen 24–25° %
$NaCl$	feucht	75	75	25	25
	trocken	—	66 (*H*)	—	34
Na_2SO_4 + 10 aq.	feucht	—	93	—	7
	80% aq.	75	78	25	22
	30% aq.	—	78	—	22
	wasserfrei	—	63 (*H*)	—	37
$Na_2S_2O_3$ + 5 aq.	feucht	78	77	22	23
$NaNO_3$	feucht	76	74	24	26
	trocken	—	61 (*H*)	—	39
$NaNO_2$	feucht	66	65	34	35
	trocken	—	47 (*H*)	—	53
Na_2CO_3 + 10 aq.	feucht	92	87	8	13
	80% aq.	—	76	—	24
	30% aq.	—	68	—	32
	wasserfrei	—	22 (*H*)	—	78
$NaOH$ geschmolzen	feucht	5·5	6·5	94·5	93·5
	trocken	—	3	—	97
KCl	feucht	86	85	14	15
	trocken	—	68 (*H*)	—	32
K_2SO_4	feucht	97	95	3	5
	trocken	—	79 (*H*)	—	21
K_2CO_3 + 2 aq.	feucht	44	43	56	57
	wasserfrei	—	8 (*H*)	—	92
KOH geschmolzen	feucht	7·5	8	92·5	92
	trocken	—	7	—	93
$(NH_4)_2SO_4$	feucht	82	80	18	20
	trocken	—	51 (*H*)	—	49
NH_4NO_3	feucht	68	64	32	36
	trocken	—	60 (*H*)	—	40
$MgCl_2$ + 6 aq.	feucht	34	33	66	67
	98% aq.	2·8	2·8	97·2	97·2
	50% aq.	0·5	—	99·5	—
$MgSO_4$ + 7 aq.	feucht	—	90	—	10
$Mg(NO_3)_2$ + 6 aq.	feucht	56	52	44	48
$CaCl_2$ + 6 aq.	feucht	35	31	65	69
	98% aq.	21	—	79	—
	75% aq.	21	—	79	—
	wasserfrei	2·5	2·5	97·5	97·5
$Ca(NO_3)_2$ + 4 aq.	feucht	56	51	44	49
$SrCl_2$ + 6 aq.	feucht	—	71	—	29
$BaCl_2$ + 2 aq.	feucht	—	88	—	12
H_3PO_4 + 1/2 aq.	feucht	—	9	—	91
P_2O_5	—	0	0	100	100

keitszahl festzustellen war, sind an Stelle der aus den ungleichen Einzelresultaten zu berechnenden Durchschnittswerte die Hygrometerwerte gesetzt. Zur Festsetzung der letzteren schien übrigens das Einhalten einer für alle Versuche genau gleichen Versuchstemperatur weniger wichtig zu sein, wohl aber war natürlich während jedes Einzelversuchs auf ein Gleichbleiben der Temperatur zu achten. Die Hygrometerwerte, die zum Teil bis zu 10% unterhalb der ersten Versuchsergebnisse nach meiner Methode lagen, sind in der Zusammenstellung durch ein beigesetztes „(*H*)“ gekennzeichnet.

Die Werte sind ausser bei den stark trocknenden Stoffen, die eine sehr niedrige Luftfeuchtigkeitszahl besitzen, auf ganze Zahlen abgerundet. Bei diesen stark trocknenden Stoffen ist die Bestimmung zudem ausschliesslich nach meiner Methode vorgenommen worden, so dass bei ihnen also keine Hygrometerwerte gegeben sind.

Für die Bestimmungen, die zum Teil auch nach der indirekten Methode ausgeführt oder nachkontrolliert worden sind, sind dieselben Versuchsbedingungen wie beim Kochsalz massgebend gewesen. Im Falle der oberhalb 40% sich einstellenden Luftfeuchtigkeit ist die Luft so jeweils bei der Hälfte der Versuche vorgefeuchtet und vorgetrocknet worden. Im Falle einer unterhalb 40% sich einstellenden Luftfeuchtigkeit ist jetzt aber nur gewöhnliche Luft verwendet worden. Für die verwitternden Stoffe schliesslich ist im Falle der schwachen Verwitterung eine unterhalb und im Falle der stärkeren Verwitterung eine oberhalb ihrer Luftfeuchtigkeitszahl liegende Luftfeuchtigkeit gewählt worden.

Aus den erhaltenen Resultaten ergibt sich vor allem, dass ein hohes Trocknungsvermögen durchweg mit einer hohen Löslichkeit der Stoffe verbunden ist. Umgekehrt bietet aber die Leichtlöslichkeit nicht ohne weiteres ein Mass für das Trocknungsvermögen. Beispielsweise sind für Ammoniumsulfat und kristallisiertes Calciumchlorid, die eine annähernd gleich grosse molare Löslichkeit besitzen, bei 24—25° relative Trocknungsvermögen von 20% und 69% gefunden worden.

Weiterhin ist hier besonders noch hervorzuheben, dass die Luftfeuchtigkeitszahl der feuchten Stoffe — mit Ausnahme von Kochsalz, sowie von Natrium- und Kaliumhydroxyd und den noch stärker trocknenden Stoffen — mit steigender Temperatur in sehr deutlich erkennbarem Masse abgenommen und das relative Trocknungsvermögen zugenommen hat. In verhältnismässig recht hohem Grade war dies bei Natriumkarbonat, Ammonium-, Magnesium- und Calciumnitrat, sowie bei Calciumchlorid, der Fall. Das darf nach meinen bereits gegebenen Ausführungen vor allem darauf zurückgeführt werden, dass die Wasser-

löslichkeit der in Frage stehenden Stoffe mit steigender Temperatur eine zum Teil sehr viel grössere wird, so dass die feuchten Stoffe zufolge der sie nun umkleidenden konzentrierteren Lösung ein entsprechend grösseres relatives Trocknungsvermögen aufweisen. Dieses letztere würde aber ausserdem nach meinen Berechnungen der in der Literatur zu findenden Dampfdruckwerte an sich schon mit der Konzentration — auf gleiche Mengen jetzt bezogen — etwas ansteigen. Beim Kochsalz, dessen Löslichkeit durch die Temperatur nur in praktisch hier nicht in Betracht kommendem Masse beeinflusst wird, findet mit steigender Temperatur auch keine bemerkbare Änderung des relativen Trocknungsvermögens statt. Das Gleichbleiben bei den stark trocknenden Stoffen sodann fällt in die Fehlergrenzen, und dasselbe gilt vielleicht für die Abnahme des relativen Trocknungsvermögens oder Zunahme der Luftfeuchtigkeitszahl beim Natrium- und Kaliumhydroxyd.

Bei dem verwitternden, kristallwasserhaltigen Natriumsulfat hingegen ist die Luftfeuchtigkeitszahl jedenfalls mit dem Ansteigen der Temperatur eine grössere geworden. Dieses ist wohl darauf zurückzuführen, dass mit Steigerung der Temperatur hier nicht nur der Dampfdruck des Kristallwassers an sich eine entsprechende Steigerung erfährt, sondern dass damit auch die zwischen Kristallwasser und Stoff sich betätigende Bindung in besonderem Masse gelockert wird.

Über die Genauigkeit der nach meiner Methode erhaltenen Feuchtigkeitswerte würde zu sagen sein, dass sie innerhalb von 2% zu liegen scheint und dass die Fehlergrenzen mit Abnahme der Luftfeuchtigkeitszahl oder Zunahme des relativen Trocknungsvermögens enger werden. Der durch eine nicht ganz gleiche Teilung des Luftstroms in die zwei Hälften entstehende Fehler lässt sich nach meinen früheren Feststellungen jedenfalls weit unterhalb 1% halten. Tatsächlich stimmen auch die von mir gefundenen Werte im allgemeinen recht gut mit den an der genannten Literaturstelle zu findenden Dampfdrucken der gelösten Stoffe überein, wobei natürlich die Konzentration der Lösungen mit in Rechnung zu ziehen ist.

Bei meinen Resultaten ist allgemein wohl mit der Neigung zu etwas zu niedrigen Luftfeuchtigkeitszahlen oder zu hohen Werten für das relative Trocknungsvermögen zu rechnen. Diese Neigung ist vor allem darauf zurückzuführen, dass die Versuche bei künstlichem Licht ausgeführt worden sind und dass die Lichtquelle hierbei der einen Seite der Apparatur etwas näher gerückt war. Das bewirkte eine gewisse stärkere Erwärmung der Seite — welch letztere aber immerhin über einen Meter von der Lichtquelle entfernt blieb — und damit eine ent-

sprechend höhere absolute Feuchtigkeit der dort hindurchziehenden Luft. Im Falle der direkten Bestimmungsmethode war dies die Seite, auf der die Feuchtflasche eingeschaltet war, so dass dementsprechend für den auf der anderen Seite eingeschalteten, der Untersuchung unterworfenen Stoff eine etwas zu niedrige Luftfeuchtigkeitszahl sich ergab.

Die Grösse des Fehlers wurde nach der indirekten Methode bestimmt, indem auf beiden Seiten der Apparatur jeweils der gleiche Stoff eingeschaltet wurde. Bei zahlreichen Versuchen lag der Fehler so durchweg zwischen 1 und 2%. Er macht sich bei der direkten Bestimmungsmethode in seiner vollen Grösse aber nur für eine Luftfeuchtigkeitszahl von ungefähr 100% geltend. Mit Abnahme der Luftfeuchtigkeitszahl oder Zunahme des relativen Trocknungsvermögens geht der Fehler durch die Berechnung im gleichen Masse zurück.

Temperaturschwankungen sind auch aus den verschiedensten anderen Gründen als Hauptfehlerquellen anzusehen. Sie werden noch durch Luftzug oder durch die vom menschlichen Körper ausgehende Wärmestrahlung, sowie durch ein zu starkes Anfassen der Türme während oder kurz vor Beginn der Versuche hervorgerufen. Weiterhin spielt die Wärmetönung der Feuchtigkeitsaufnahme oder -abgabe der Stoffe hier eine Rolle, und auch die Erwärmung der Luft durch Reibung an den zu fest in den Türmen zusammengepressten und deshalb einen zu grossen Widerstand bietenden Kristallen. Dazu kommt die Vergrösserung des Luftvolumens durch den zur Überwindung des Widerstandes benötigten Unterdruck.

Diese Fehler, die sich zum Teil gegenseitig kompensieren können, lassen sich ausser durch eine geeignete Regulierung des Luftaustausches in dem Versuchsraume vor allem durch genügend grosse Türme, eine möglichst grobkörnige Kristallform der Stoffe und eine verhältnismässig geringe Strömungsgeschwindigkeit der zur Untersuchung gelangenden Luft sehr weitgehend vermindern, so dass als Hauptfehler bei meinen Versuchen — mit Ausnahme vielleicht des noch zu erwähnenden Falles von entwässertem Calciumchlorid — die einseitige, ungleichmässige Erwärmung der Apparatur durch die Lichtquelle bestehen blieb.

Als besonders geeignet für die verschiedene Abstufung der Luftfeuchtigkeit erschienen mir die folgenden Stoffe, die meist eine ganz ausgezeichnete Kristallform besitzen und — von dem entwässerten Calciumchlorid und dem Phosphorpentoxyd abgesehen — dauernd feucht zu halten sein würden. Hierzu soll nochmals hier gesagt sein, dass bei Stoffen wie dem kristallisierten Calciumchlorid und dem Kaliumhydroxyd, deren Luftfeuchtigkeitszahl unterhalb der praktisch in

Frage kommenden Luftfeuchtigkeitsgrade der Luft liegt, in der Regel keine besondere Feuchtung nötig ist, da die Stoffe an sich schon die genügende Feuchtigkeit besitzen. In dem entgegengesetzten Falle dann, wo die Luftfeuchtigkeitszahl der Stoffe oberhalb der gerade herrschenden Luftfeuchtigkeit liegt, wird die Luft zweckmässig erst entsprechend vorzufeuchten sein. Handelt es sich aber einfach um eine möglichst weitgehende Trocknung der Luft, dann kommt natürlich überhaupt keine Feuchtung in Frage.

Die Luftfeuchtigkeitszahl und das relative Trocknungsvermögen der für die Abstufung zu empfehlenden Stoffe sind nunmehr für 20° gültig. Die abgerundeten Werte sind auf die verschiedenartigste Weise nachgeprüft worden und kommen den wahren Werten jedenfalls sehr nahe.

	K_2SO_4	Na_2CO_3 + 10 aq.	KCl	$(NH_4)_2SO_4$	$NaCl$	NH_4NO_3	$Ca(NO_3)_2$ + 4 aq.	K_2CO_3 + 2 aq.	$CaCl_2$ + 6 aq.	KOH	$CaCl_2$ entwässert	P_2O_5
Luftfeuchtigkeitszahl in %	97	92	86	80	75	65	55	45	35	8	2·5	0
Relatives Trocknungsvermögen in %	3	8	14	20	25	35	45	55	65	92	97·5	100

An Stelle des Ammoniumsulfat und des Ammoniumnitrat, die stets geringe Mengen von Ammoniak und auch von Säure an die Luft abgeben, könnten zur Vermeidung von etwa dadurch sich ergebenden Störungen das sehr schön kristallisierende Natriumthiosulfat und das allerdings weniger schön ausgebildete Kristalle besitzende Natriumnitrit Verwendung finden.

Weiterhin wäre hier beizufügen, dass das sehr schöne Kristalle bildende Calciumnitrat durch das nicht ganz so schön kristallisierende Magnesiumnitrat ersetzt werden kann, und ebenso auch das Calciumchlorid durch das abermals wieder etwas weniger schön kristallisierende Magnesiumchlorid. Dieses Magnesiumchlorid wird bei höherer Temperatur ausschliesslich in Betracht zu kommen haben, soferne es sich um eine Verwendung in fester Form handelt, weil das Calciumchlorid bereits bei etwa 45° schmilzt, und in feuchtem Zustande noch früher, wogegen das Magnesiumchlorid erst bei ungefähr 115° sich verflüssigt.

Das Kaliumkarbonat ist bei seiner meist recht ungünstigen, pulverigen Form für die Feuchtigkeitseinstellung am besten vorher feucht

zu körnen. Dies geschieht etwa dadurch, dass man es nach Zusatz von 5—10 % Wasser im Trockenschranke auf etwas über 100° erhitzt, bis es in eine fest zusammenhängende, möglichst dicke Paste sich umgewandelt hat. Nun setzt man es zum Erkalten in einen leeren Exsikkator, wobei es allmählich zu einer verhältnismässig harten, kristallinischen Masse erstarrt, und zerkleinert es dann vorsichtig. Das durch ein Sieb mit der Maschengrösse von ungefähr 10 mm schliesslich hindurchgegangene Salz wird nun noch mit Maschengrösse 3 mm von den feineren Anteilen befreit und kann jetzt als Turmfüllung Verwendung finden. Das Kaliumkarbonat besitzt so bei guter Form einen noch durchaus genügenden Feuchtigkeitsgehalt. An Stelle des Kaliumkarbonat liesse sich auch das sehr schön kristallisierende Zinknitrat oder das ebenfalls schöne Kristalle bildende, allerdings nicht ungiftige Kaliumrhodanid verwenden, die nach der am Schlusse gegebenen Zusammenstellung von roh bestimmten Hygrometerwerten eine gleichfalls bei 40 bis 50 % liegende Luftfeuchtigkeitszahl aufweisen.

Was nun die verwitternden, in äusserlich trockenem Zustande zu verwendenden kristallwasserhaltigen Stoffe anbetrifft, so dürfte das verwitternde Natriumsulfat bei seinem hohen, rund 55 % seines Gewichtes betragenden Kristallwassergehalt für viele Zwecke sehr gute Dienste leisten können. Es vermag bei 20° eine bis beinahe zur vollständigen Abgabe seines gesamten Wassergehaltes ziemlich konstant bleibende Luftfeuchtigkeit von ungefähr 75 % zu liefern und wird somit als ergiebige, äusserlich trockene Feuchtigkeitsquelle dem auf ziemlich den gleichen Feuchtigkeitsgrad einstellenden feuchten Kochsalze in so manchen Fällen vorzuziehen sein. Natürlich darf der ursprüngliche Feuchtigkeitsgehalt der mit nicht sehr verwittertem Natriumsulfat einzustellenden Luft nicht über 75 % hinausgehen, weil das feucht werdende Salz auf eine gegen 95 %ige Luftfeuchtigkeit bei 20° einstellt.

Eine ähnlich starke, aber etwas weniger gleichmässig fliessende, äusserlich trockene Feuchtigkeitsquelle stellt das verwitternde Natriumkarbonat dar.

Das eben verwitternde Calciumchlorid schliesslich, das mindestens zwei von seinen sechs Molekülen Kristallwasser mit einer gleichbleibenden Feuchtigkeit von etwa 20 % abzugeben vermag, dürfte recht gut zur Einstellung der letzteren Feuchtigkeit zu verwenden sein, um so mehr, als ich für diese Feuchtigkeitsabstufung von ungefähr 20 % bis jetzt keinen anderen, leicht zugänglichen Stoff habe auffinden können. Nach der am Schlusse gegebenen Zusammenstellung käme für eine solche Abstufung allenfalls nur noch das keine gut ausgebildeten

Kristalle besitzende Lithiumchlorid, sowie das ebenfalls nicht besonders schön kristallisierende und dazuhin immer etwas Essigsäure an die Luft abgebende Kaliumacetat in Frage. Für die Einstellung der Luft mit dem verwitternden Calciumchlorid müsste sie, wenn es sich um grössere Luftmengen handelt, natürlich erst etwa mit Kaliumhydroxyd vorgetrocknet werden.

Die gegebene Zusammenstellung liefert ohne weiteres auch die nötigen Anhaltspunkte für eine rationelle Trocknung der Luft, die u. a. für die organische Elementaranalyse von der höchsten Wichtigkeit ist. Für die erste Vortrocknung der Luft erscheint hiernach das schon kürzlich von mir in Vorschlag gebrachte kristallisierte Calciumchlorid[1] besonders empfehlenswert, das bei seinem ausgezeichneten Kristallisationsvermögen leicht aus der entstehenden Lösung durch Eindampfen in geeigneter Form wieder zurückzugewinnen ist. Der einzige Nachteil dieses Salzes besteht darin, dass es in feuchtem Zustande schon unterhalb 45° schmilzt. Die Feintrocknung der Luft erfolgt dann mit entwässertem Calciumchlorid oder schliesslich noch mit Phosphorpentoxyd.

Soll aus der Luft auch die Kohlensäure entfernt werden, dann legt man noch Kalium- oder auch Natriumhydroxyd vor und schaltet diese nun zwischen das kristallisierte und das entwässerte Calciumchlorid hinein. Das gilt sowohl für ihre Verwendung in fester Form als auch in Form konzentrierterer wässeriger Lösungen. Das Trocknungsvermögen der Kalilauge und der Natronlauge entspricht nämlich bei den spezifischen Gewichten 1·430 und 1·390 so ziemlich demjenigen des kristallisierten Calciumchlorid. Werden demgemäss schwächere Laugen verwendet, dann müssen diese jetzt vor das kristallisierte Calciumchlorid geschaltet werden. Es wird sich in der Regel aber empfehlen, stärkere Laugen als 1·430 oder 1·390, oder überhaupt die festen Hydroxyde, zu verwenden, da mit ihnen gleichzeitig dann eine weitere Trocknung zu erzielen ist, so dass das entwässerte Calciumchlorid dadurch geschont wird. Bei dem spezifischen Gewicht der Kalilauge von 1·500 und der Natronlauge von 1·440 vermögen diese die Luft auf eine etwa 20%ige Feuchtigkeit herabzutrocknen. Das von der Lauge dabei aufgenommene Wasser kann durch Eindampfen immer wieder entfernt werden.

Der Vorzug des für die Trocknung schon bisher meist verwendet gewesenen Kaliumhydroxyd gegenüber dem an sich besser trocknen-

[1] Zeitschr. f. angew. Chemie 36, 432 (1923).

den Natriumhydroxyd besteht bekanntlich darin, dass das durch Aufnahme der Luftkohlensäure entstehende Karbonat im Falle des Kaliumhydroxyd sehr viel leichter in der Lauge löslich ist, als im Falle des Natriumhydroxyd. Das Natriumkarbonat kristallisiert schon nach geringer Anreicherung in der Lauge aus, da diese bei einem spezifischen Gewichte 1·390 nur etwa 2 % des Gesamtalkali an Karbonat zu lösen vermag, so dass durch die hier zur Abscheidung gelangenden Kristalle vor allem die meist recht engen Zuleitungsröhren bald verstopft werden. Im Falle der Kalilauge dagegen findet bei dem spezifischen Gewichte 1·430 auch bei sehr starker Anreicherung an Karbonat keine Ausscheidung statt. Das spezifische Gewicht der Lauge steigt dabei allmählich beträchtlich an. Durch Eindampfen kann dann schliesslich die Hauptmenge des gebildeten Kaliumkarbonats wieder zur Abscheidung gebracht werden. Hierfür dampft man am besten so weit ein, dass beim Abkühlen das in grossen Blättern die Flüssigkeit durchsetzende Kaliumhydroxyd eben herauskommt, und bringt dieses durch vorsichtigen Zusatz von Wasser gerade wieder in Lösung. Die Lauge enthält so bei einem spezifischen Gewichte von etwa 1·600 ungefähr noch 4 % Karbonat.

Über das entwässerte Calciumchlorid wäre nun noch zu sagen, dass es nicht zu feinkörnig sein soll, weil sonst zu leicht eine Verstopfung in den Türmen eintritt und die Luft dann seitliche Gänge bildet. Am besten eignet sich für grössere Türme die sogenannte „Erbsengrösse“ (5—10 mm), bei der die Luft überall gleichmässig hindurchtreten kann.

Zur Bestimmung des Rückgangs im Trocknungsvermögen des entwässerten Calciumchlorid wurden 150 g des Salzes verwendet, die in einem sogenannten Dennstedtturm eingeschlossen sich befanden. Die Feuchtung erfolgte durch ein langsames Hindurchleiten von mit kristallisiertem Calciumchlorid vorgetrockneter Luft bei einer Geschwindigkeit von nicht über 1 Liter in der Minute. Nach Aufnahme einer jeweils entsprechenden prozentualen Menge Wasser wurde von Zeit zu Zeit das Trocknungsvermögen nach der indirekten Methode gegen frisches entwässertes Calciumchlorid bestimmt. Die Ergebnisse, bei denen das Trocknungsvermögen durch die Luftfeuchtigkeitszahl, d. h. also den Grad der verbleibenden relativen Luftfeuchtigkeit, zum Ausdruck gebracht ist, sind in abgerundeten Zahlen die folgenden[1]:

[1] Zu der Luftfeuchtigkeitszahl des frisch entwässerten Calciumchlorid wäre besonders noch zu sagen, dass sie bei verschiedenen, immer wieder mit dem gleichen Salze ausgeführten Versuchsreihen im Falle der ersten Bestimmung stets etwa zu 2 %

Wasseraufnahme in %	0	10	20	30	50	75
Luftfeuchtigkeitszahl in %	2·5	3	3·5	4	12	20

Hiernach trocknete das entwässerte Calciumchlorid mit beinahe ungeschwächter Kraft bis zur Aufnahme von etwa 30 % seines Gewichtes an Feuchtigkeit, was ungefähr der Aufnahme von 2 Molekülen Kristallwasser gleichzusetzen war. Das Salz zeigte nun fast durch den ganzen Turm hindurch die eigenartige, für die stattgefundene Wasseraufnahme charakteristische Quellung der Oberfläche und war in der unteren Hälfte des Turmes bereits etwas feucht geworden. Bei 75 % Wasseraufnahme, die einem Eintritt von 85 % des normalen Kristallwassergehaltes von 6 Molekülen entsprach, war das Trocknungsvermögen des schwach verwitterten, kristallisierten Salzes erreicht. Das entwässerte Salz blieb also auch nach Aufnahme von 75 % seines Gewichtes an Feuchtigkeit dem luftfeuchten, kristallisierten Salze noch überlegen, und zwar so lange, bis es schliesslich bis oben hin nass geworden war. Für ausgedehntere Trocknungsversuche empfiehlt es sich deshalb — soweit kein festes Kaliumhydroxyd mit vorgelegt wird —, zwei Türme mit dem entwässerten Calciumchlorid vorzuschalten, um so jeweils den ersten der Türme vollkommen ausnützen zu können.

Darauf hinzuweisen würde an dieser Stelle dann noch sein, dass das entwässerte Magnesiumchlorid ein noch stärkeres und dabei auch gleichmässigeres Trocknungsvermögen als das entwässerte Calciumchlorid bei sogar etwas erhöhter Wasseraufnahmefähigkeit besitzt, so dass es dem Calciumchlorid für Trocknungszwecke entschieden vorzuziehen sein würde. Ob es hierfür allein aus ungenügender Kenntnis der Stärke seines Trocknungsvermögens oder aber aus anderen Gründen bisher keine allgemeine Verwendung hat finden können, entzieht sich meiner Beurteilung. Der beim Entwässern des Magnesiumchlorid entstehende Säureverlust lässt sich jedenfalls innerhalb sehr mässiger Grenzen halten, vor allem wenn man mit der Entwässerung nur bis zum Verluste von 4 Molekülen Kristallwasser geht, was bei 120—130° leicht durchzuführen war.

Erwähnt sei weiterhin noch, dass vollkommen trockene Textilfasern, wie Baumwolle, Wolle, Seide oder Kunstseide in ihrem Trocknungs-

festgestellt wurde, um bei den sofort folgenden, weiteren Bestimmungen bis zu 3 % anzusteigen. Das ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass die Wasseraufnahme des Calciumchlorid mit einer ziemlichen Erwärmung verbunden ist und dass diese Erwärmung bis zu einem gewissen, die absolute Feuchtigkeit der Luft merkbar steigernden Gleichgewichte allmählich dem ganzen Turminhalte sich mitteilt.

vermögen dem Phosphorpentoxyd ganz überraschend nahe stehen und nach meinen noch unveröffentlichten Feststellungen bei 20° bis zu einem Wassergehalte von etwa 1·2 %, 1·8 %, 1·4 % und 2·3 % dem frischen entwässerten Calciumchlorid überlegen bleiben. Bei der Möglichkeit, die Textilfasern schon durch eine einfache Trocknung an gewöhnlicher Luft bei 100° bis auf einige wenige zehntel Prozente von ihrem Wassergehalte zu befreien, dürften diese chemisch ziemlich indifferenten Fasern für manchen besonderen Trocknungszweck wertvolle Dienste leisten können.

Für die Trocknung der Luft darf der Vollständigkeit halber nun ausdrücklich auch auf die altbekannte, sehr wichtige Tatsache verwiesen werden, dass freie Schlauchteile, vor allem bei höherer Temperatur, stark feuchtend wirken, so dass bei Schlauchverbindungen streng darauf zu achten ist, dass Glas stets möglichst gut auf Glas zu sitzen kommt.

Zum Schlusse seien noch die grob bestimmten Hygrometerwerte für die Luftfeuchtigkeitszahl einer Anzahl weiterer Stoffe wiedergegeben (Tabelle 3), wie sie bei den allgemeinen Orientierungsversuchen erhalten worden sind. Die Werte beziehen sich im allgemeinen auf die feuchten Stoffe, doch sind bei den anorganischen, kristallwasserfreien

Tabelle 3.

Stoff	%	Stoff	%	Stoff	%
$NaClO_3$	75 % 69 %	K_2CrO_4	88 % 58 %	$Pb(NO_3)_2$	98 % 70 %
$NaBr$ + 2 aq.	58 %	$KCNS$	47 % 44 %	CrO_3	35 % 26 %
$NaBrO_3$	92 % 67 %	$K_3Fe(CN)_6$	95 % 80 %	*Na*-acetat + 3 aq.	76 %
$NaHSO_4$ + 1 aq.	52 %	$K_4Fe(CN)_6$ + 3 aq.	95 %	*K*-acetat	20 %
Na_2SO_3 + 7 aq.	95 %	NH_4Cl	80 % 76 %	*Mg*-acetat + 4 aq.	65 %
Na_2HPO_4 + 12 aq.	95 %	$LiCl$ + 1 aq.	15 %	Oxalsäure + 2 aq.	96 %
$Na_2Cr_2O_7$ + 2 aq.	52 %	$Sr(NO_3)_2$ + 4 aq.	90 %	Weinsäure	76 %
KBr	84 % 61 %	$Al_2(SO_4)_3$ + 18 aq.	90 %	Weinsaur. *KNa* + 4 aq.	92 %
$KHSO_4$	86 % 12 %	$ZnCl_2$ + 1·5 aq.	10 %	Zitronensäure + 1 aq.	75 %
KNO_3	98 % 80 %	$ZnSO_4$ + 7 aq.	90 %	Traubenzucker + 1 aq.	64 %
KNO_2	45 % 36 %	$Zn(NO_3)_2$ + 6 aq.	42 %	Fruchtzucker + 1/2 aq.	55 %
K_2HPO_4	92 % 35 %	$CaSO_4$ + 5 aq.	98 %	Rohrzucker	85 %

Stoffen auch die Werte für den trockenen Zustand an zweiter Stelle beigefügt. Die Genauigkeit der groben Hygrometerwerte, die mit gut justierten Instrumenten bei einer gegen 20° liegenden Temperatur bestimmt worden sind, dürfte zumeist innerhalb von höchstens 5% liegen.

Über die für die Luftfeuchtigkeitseinstellung zu verwendenden Stoffe würde ganz allgemein noch zu sagen sein, dass Ammoniumsalze manchmal recht störend wirken können, da sie, wie bereits hervorgehoben worden ist, bekanntlich auch im festen Zustande immer etwas Ammoniak und auch Säure an die Luft abgeben. Noch weniger geeignet sind Acetate, die Essigsäuredämpfe in die Luft übertreten lassen, und aus ähnlichen Gründen sind Verbindungen wie Eisenchlorid, Eisennitrat und alle sonstwie zur Zersetzung neigenden oder gar direkt flüchtigen Stoffe nicht für die Feuchtigkeitseinstellung der Luft zu empfehlen. Das gilt sogar für die als Trocknungsmittel vielfach sehr beliebte konzentrierte Schwefelsäure, deren Dampfdruck auch bei gewöhnlicher Temperatur immerhin so gross ist, dass die in die Luft gelangenden Säuredämpfe in gewissen Fällen zu Störungen Anlass geben können.

Diffusion von Molekülen und Ionen in der Lösung einer anderen Substanz und die bewegungshemmende Wirkung dieser Lösung.

Von

I. D. Götz und G. P. Pamfil.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 1. 24.)

Wie grosse Dienste auch die Theorie der elektrolytischen Stromleitung geleistet hat, so zeigt uns das sogenannte anomale Verhalten der starken Elektrolyte doch, dass sie in ihrer von Arrhenius ausgesprochenen Form nicht ohne weiteres haltbar ist. Diese Anomalie äussert sich in einer Abweichung vom Massenwirkungsgesetz, die die Arrheniussche Theorie nicht zulässt. Um den Grund dieser Anomalien einwandfrei beurteilen zu können, schien es uns angezeigt, gewisse Annahmen, die bei der Beurteilung der Leitfähigkeitserscheinungen grundlegend sind, auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Die hier beschriebene Arbeit stützt sich auf folgende Betrachtungsweise:

Es ist experimentell bewiesene Tatsache, dass die Stromleitung in Elektrolyten mit Wanderung der Materie verbunden ist, die die elektrische Ladung mit sich führt. Wir beabsichtigen diese Wanderungserscheinung, soweit es geht, getrennt von anderen Einflüssen (z. B. Dissoziationsvermögen, Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels) näher zu betrachten.

Auf Grund der Definition der Stromstärke und der Leitfähigkeit sind beide um so grösser, je grösser die Wanderungsgeschwindigkeit der Ladung tragenden Substanz ist. Diese Geschwindigkeit aber ist abhängig 1. von den Eigenschaften der wandernden Substanz, 2. von

dem Lösungsmittel, in dem die Wanderung vor sich geht, 3. endlich von der Art, wie sich gelöste Substanz und Lösungsmittel gegenseitig beeinflussen.

Da die Materie als diskontinuierlich, also als aus sich voneinander mehr oder weniger unabhängig bewegende sehr kleinen Teilchen bestehend betrachtet werden muss, so kommt unter 1. in erster Reihe Grösse und Oberfläche des wandernden Teilchens in Betracht. Es können aber auf diesen Faktor auch andere Eigenschaften des Teilchens einen Einfluss ausüben (von denen wir nichts anderes voraussetzen als die Möglichkeit ihrer Existenz und dass sie eine Folge der elektrischen Ladung des Teilchens sein können), der sich in einer Art kundgibt, als hätte man es mit einer Vergrösserung oder Verkleinerung des Volums des Teilchens zu tun.

Auf gleiche Weise kann man die unter 2. in Betracht kommenden Wirkungen schlechthin den Reibungswiderstand des Lösungsmittels nennen, wo man aber wieder nicht bloss an die Teilchengrösse des Mediums und die räumliche Verteilung dieser Teilchen denken darf, sondern auch an andere Wirkungen, die gleich einer Vergrösserung der mechanischen Reibung die Geschwindigkeit des wandernden Teilchens herabsetzen. Um klarer zu sein: Faktor 2. kann von 3. nur in einem ganz speziellen Fall getrennt untersucht werden, nämlich im Falle unendlich verdünnter Lösungen. Nur im Falle unendlicher Verdünnung ist das Medium der Wanderung mit dem reinen Lösungsmittel identisch. Sobald endliche Konzentrationen vorhanden sind, ist dieses Medium schon eine Lösung eines starken Elektrolyten, in dem also auch freie Ladungen vorkommen, was auf seinen Reibungswiderstand sicherlich nicht ohne Einfluss ist. Um dieser Tatsache Rechnung zu tragen, berechnet man die Geschwindigkeit der Ionen, indem man die Viskosität des Milieus auch mit in Betracht zieht. Durch gleichzeitige Beobachtung von Viskosität und Leitvermögen fand Walden das bemerkenswerte Gesetz:

$$\lambda_\infty \eta = \text{const.},$$

in dem λ_∞ die Äquivalentleitfähigkeit eines Elektrolyten bei unendlicher Verdünnung und η die Viskosität des betreffenden Lösungsmittels bedeutet, und das für Lösungen der verschiedensten Lösungsmittel mit sehr verschiedener Viskosität gültig ist[1]).

Der kleine Unterschied unter der Viskosität des reinen Lösungsmittels und der Lösung ist erklärlich, so lange man sie von Teilchen-

[1]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 246 (1906); **78**, 271 (1911). Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **113**, 85 (1920).

zahl im Volumen und der Teilchengrösse allein abhängig betrachtet, denkt man aber auf die recht ansehnlichen elektrostatischen Kräfte im Innern einer Elektrolytlösung, so ist man geneigt anzunehmen, dass man nicht ohne weiteres die Annahme machen darf, ihre Wirkung könne vernachlässigt werden. Spricht man schlechthin von einem Reibungswiderstand des Mediums, wo man darunter alle Wirkungen, die der Wanderung der Ladung tragenden Teilchen ähnlich der mechanischen Reibung entgegenarbeiten, versteht, so kommt man zur Frage, ob wir berechtigt sind, diesen Reibungswiderstand ohne weiteres mit der Viskosität, wie sie herkömmlich definiert wird, gleichzusetzen? Ob dieser Reibungswiderstand, den eine Elektrolytlösung einem wandernden elektrisch geladenen Teilchen entgegensetzt, ohne weiteres mit der Viskosität, wie sie durch die Reibung zweier Flächen jener Flüssigkeit gemessen wird, gleichgesetzt werden kann?

Auf diese Frage zu antworten, war der Zweck im weiteren Sinne des Wortes dieser Arbeit. Im engeren Sinne lautet unsere Problemaufstellung wie folgt: Besitzen wir eine Lösung des Elektrolytes RM von der Konzentration c, so wandert jedes einzelne R- und M-Ion eben in einer Lösung und nicht in dem reinen Lösungsmittel! Es fragt sich also, wie vielmal grösser der Reibungswiderstand dieser Lösung ist, wie jener des reinen Lösungsmittels? Oder genauer: gleich grosse, sich bewegende Teilchen vorausgesetzt, wie vielmal grösser die bewegungshemmende Wirkung einer starken Elektrolytlösung ist als jene des reinen Lösungsmittels, wenn die sich bewegenden Teilchen von der Grössenordnung der Ionen sind?[1])

Da wir die Wirkung des Milieus, in dem die Wanderung vor sich geht, von den Wirkungen, die die Änderung der Teilchengrösse oder des Dissoziationsgrades hervorrufen, trennen wollen, so konnten wir weder die gewöhnlichen Methoden der Leitfähigkeits- und Viskositätsbestimmung anwenden, noch jene Methoden zur Bestimmung der Diffussionsgeschwindigkeit, in denen die eigenen Ionen der fraglichen

[1]) Verschiedene Forscher machten die Annahme, dass das anomale Verhalten der starken Elektrolyte eine Folge des elektrostatischen Feldes sei, das ihre Ionen in Lösungen hervorrufen, so: Liebenow, Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 931 (1902); Malmström, Dissertat. Leipzig (1905); Sutherland, Phil. Mag. [6] **14**, 7 (1907); Kjellin, Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 192 (1911); Heydweiller, Sitzungsberichte und Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Rostock, Bd. IV (1912). Neuere Arbeiten sind an anderer Stelle angeführt.

Lösung diffundieren. In der Methode, die wir angewendet haben, wurde die Elektrolytlösung als einfaches Lösungsmittel betrachtet, in der die Diffusionsgeschwindigkeit einer anderen Substanz gemessen wurde.

Unsere Versuche mussten folgende Forderungen erfüllen:

1. Die diffundierende fremde Substanz durfte nur in sehr kleinen Konzentrationen angewendet werden, damit durch ihre Gegenwart das Medium der Diffusion als praktisch unverändert betrachtet werden konnte.

2. Es musste eine Substanz gewählt werden, deren Diffusion schon in genügend kleiner Konzentration mit ziemlich grosser Genauigkeit verfolgt werden konnte.

3. Die Diffussionsgeschwindigkeit dieser Substanz durfte in den verschiedenen Medien nur bei gleicher Konzentration und bei gleichem Konzentrationsgefälle berechnet werden, damit durch eventuelle Änderung des Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration keine Schwierigkeiten entstünden.

4. Die Molekulargrösse der diffundierenden Substanz durfte durch die grössere oder geringere Konzentration des im Medium befindlichen starken Elektrolyten nicht verändert werden.

Damit es uns ermöglicht sei, diese durchaus nicht leicht realisierbaren Bedingungen so weit als möglich zu erfüllen, bestimmten wir nur relative Geschwindigkeiten — was mit weit grösserer Genauigkeit möglich ist — bezogen auf die Wanderungsgeschwindigkeit in Wasser als Einheit.

Als diffundierende Substanzen wählten wir Farbstoffe, da die Wanderung solcher in einer Glasröhre mit Hilfe einer Millimetereinteilung leicht bei kleinen Konzentrationen quantitativ verfolgt werden kann. Da die Löslichkeit organischer Farbstoffe in Lösungen starker Elektrolyte sehr beschränkt ist, so machten wir mit verschiedenen Farbstoffen nur vergleichsweise Versuche, benützten aber allgemein als diffundierende Substanz $KMnO_4$.

Die Ausführung eines Versuches gestaltete sich also wie folgt: 0·4 g $KMnO_4$ wurde in 100 ccm Wasser oder Elektrolytlösung gelöst und diese gefärbte Lösung unter die entsprechende nicht gefärbte Elektrolytlösung (oder unter Wasser) geschichtet. Das Vordringen der Färbung wurde auf einer Millimetereinteilung verfolgt und die Zeit gemessen, die sie dazu nötig hatte. Aus diesen Daten wurde die Zeit-Weg-Kurve gezeichnet und daraus die Vordringungsgeschwindigkeit für die Zeit Null berechnet.

Bemerkung: Im Augenblicke des Anfangs der Diffusion ist das Konzentrationsgefälle in jedem Versuch das gleiche, aber nur in diesem Augenblicke. Sobald die Diffusion beginnt, wird der Farbstoff im Medium mit kleinerem Widerstande schneller, in jenem mit grösserem langsamer vorwärtsdringen, wodurch das Konzentrationsgefälle in beiden Fällen verkleinert wird, aber nicht in gleichem Masse. Dort, wo der Widerstand kleiner ist, verkleinert sich auch die treibende Kraft in grösserem Masse, dort, wo die Wanderung des grösseren Widerstandes wegen langsamer vor sich geht, bleibt das Konzentrationsgefälle, also auch die treibende Kraft verhältnismässig grösser. In einem Falle haben wir also kleinere treibende Kraft und kleineren Widerstand, im anderen Falle grössere treibende Kraft und grösseren Widerstand. Es kann also die Geschwindigkeit des Vordringens bzw. ihr reziproker Wert nur im Anfangspunkte, zur Zeit $t = 0$ als Mass des Reibungswiderstandes dienen, weil nur in diesem Punkte die Forderung des gleichen Konzentrationsgefälles erfüllt ist.

Gegen die Verwertung von Diffusionswerten, die nicht dem Zeitpunkt 0 entsprechen, würden auch andere Gründe noch sprechen. Nämlich nur im Anfangspunkt hat man einen gut abgegrenzten und leicht ablesbaren Übergang von der gefärbten zur ungefärbten Lösung. Je weiter die Wanderung des Farbstoffes vorgeschritten, desto unsicherer wird der Übergang, desto verschiedener wird dieser Übergang bei den verschiedenen Lösungen, in denen die Wanderung mit verschiedener Geschwindigkeit vor sich geht, und desto schwerer wären diese verschiedenen Übergänge theoretisch zu deuten und zu verwenden.

Ausführung der Versuche.

Die Ausführung musste sich natürlich so weit als nur irgend möglich den oben gestellten prinzipiellen Forderungen anpassen. Wie schon oben erwähnt wurde, verzichteten wir auf absolute Werte, um die relative Genauigkeit grösser machen zu können. Aus den oben gestellten Forderungen ist es ersichtlich, dass die grösste Aufmerksamkeit dem Anfangspunkte geschenkt werden musste, da sich alle Ergebnisse auf ihn beziehen müssen. Daraus ergeben sich dann auch die Versuchsbedingungen. Es musste gesorgt werden, dass die Unterschichtung der gefärbten Lösung auf eine Weise geschehe, damit der Übergang von gefärbter Lösung zur ungefärbten so jäh als nur irgend möglich erfolge. Um dies zu erreichen, wurde der in Fig. 1 abgebildete Diffusionsapparat benützt, der folgende Bestandteile hat: Ein grosses Probierrohr von 23—26 mm innerem Durchmesser und 30 cm Höhe,

versehen mit einem Stopfen mit drei Bohrungen *A*, *B*, *C*. In die Bohrung *A* kommt ein mit einem Hahn versehener Trichter, dessen Rohr unter dem Hahn kapillar ist. Das untere Ende dieser Kapillare ist mit einem kleinen Kautschukrohr versehen, das über das Glas hervorragt. In Bohrung *B* ist ein kleiner Trichter angebracht, die Bohrung *C* enthält ein offenes Röhrchen, damit sich beim Anfüllen des Probierrohres der Druck ausgleichen kann. Der Trichter mit Hahn wurde durch Saugen mit der gefärbten Lösung gefüllt, dann samt Stopfen in dem Probierrohr so befestigt, dass das Kautschukrohr am Ende der Kapillare fest gegen den Boden des Probierrohres gedrückt wurde und einen vollständigen Verschluss bildete. Dann wurde das Probierrohr durch den kleinen Trichter mit der ungefärbten Lösung bzw. mit reinem Wasser gefüllt und das ganze auf einige Stunden beiseite gestellt, damit ein vollständiger Temperaturausgleich erfolge. Eine Serie dieser Probierrohre wurde auf einem besonderen Stativ befestigt, das auf einem Betontisch angebracht war. Da es für diese Versuche von Bedeutung ist, dass sie bei konstanter Temperatur und ohne Erschütterung ausgeführt werden, haben wir sie in einer zu diesem Zwecke speziell eingerichteten Kellerräumlichkeit des Institutes ausgeführt. Grösserer Sicherheit halber waren die Apparate mit Holzkisten bedeckt, um sie vor plötzlichen Temperaturschwankungen, die die Beleuchtung hervorrufen könnte, zu schützen. In der vorderen Wand dieser Kisten waren kleine Öffnungen angebracht, durch die man die Diffusion verfolgen konnte.

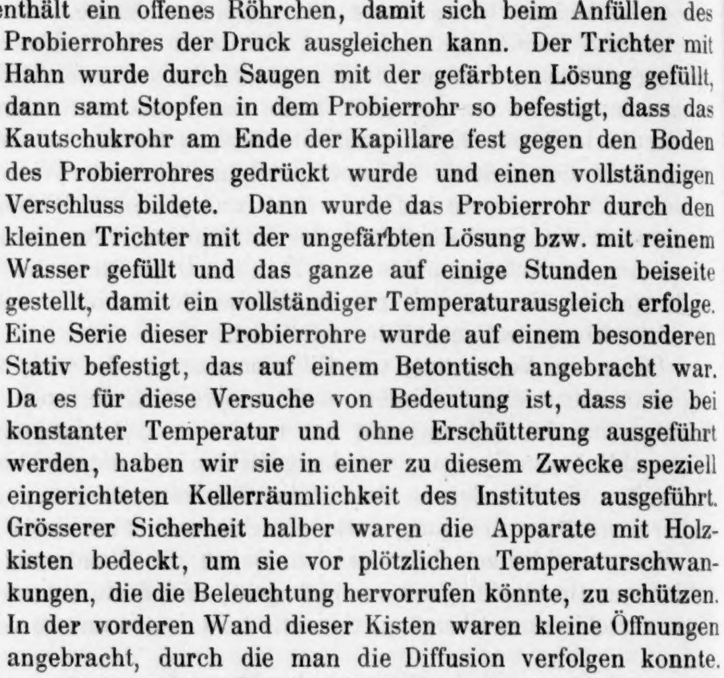


Fig. 1.

Nach einigen Stunden Stehen wurde der Trichter mit der gefärbten Lösung ungefähr 1 mm vom Boden des Probierrohres entfernt, so dass das Gummiröhrchen keinen Verschluss mehr bildete, damit beim Öffnen des Hahnes und Herabströmen der gefärbten Flüssigkeit, sie sich vom Boden aus allmählich aufwärtsschiebe, die ungefärbte Flüssigkeit vor sich drängend. Das Öffnen der Hähne, das übrigens sehr vorsichtig vollzogen wurde, war die letzte Berührung, der das Probierrohr bzw. Stativ ausgesetzt wurde, von da an wurden weitere Berührungen vorsichtig vermieden. Die Dimensionen des Apparates wurden so gewählt, dass das Herabströmen der gefärbten Flüssigkeit 3—5 Minuten dauerte. Die Trennungsfläche der gefärbten und ungefärbten Flüssigkeit bleibt natürlich während dieser Zeit nicht absolut scharf, es tritt eine Übergangsschicht auf, die bei den besten Versuchen eine Höhe von 0·25 bis

0·50 mm hatte, häufig aber auch eine Höhe von 1·5 mm erreichte. Die Konzentration des $KMnO_4$ wurde eben deshalb zu 0·4 % gewählt, weil erst diese Konzentration einen genügenden Dichteunterschied zwischen gefärbter und ungefärbter Flüssigkeit hervorruft, um die Unterschichtung ohne bedeutende Vermischung vollziehen zu können. Sobald die gesamte gefärbte Flüssigkeit herabgeströmt war, wurde die Breite der Übergangsschicht und die obere Grenze der Färbung an der am Probierrohr angebrachten Millimetereinteilung abgelesen und die Zeit notiert. Diese Ablesungen wurden am Anfang in Abständen von höchstens einigen Minuten wiederholt, später in grösseren Zeitabständen. Es wurden daraus die Zeit-Weg-Kurven gezeichnet, woraus die Geschwindigkeit des Vordringens der gefärbten Schicht berechnet wurde.

Wir sind uns wohl bewusst, dass unsere Massregeln im absoluten Sinne, vom Standpunkte eines idealen Diffusionsversuches zu wünschen übrig lassen, wenn es sich um *absolute Werte* und *einen Dauerversuch* handelt, wir eliminierten aber einen grossen Teil dieser Unsicherheiten durch die Art der Ausführung.

Aus dem bisher Gesagten ergibt sich, dass es uns besonders auf eine Genauigkeit des Anfangspunktes ankam. Die Konstanz der Temperatur war so auch nur am Anfang für eine nicht lange Zeitdauer unumgänglich notwendig, welche Bedingung auch immer erfüllt war, dank unserer Vorsichtsmassregeln. Immerhin wurde das Vordringen der gefärbten Schicht nicht nur in den ersten Minuten, sondern wie schon erwähnt, länger verfolgt, da es sich dabei um folgendes handelt: Wie kompliziert auch immer sich die Erscheinungen beim weiteren Vordringen der gefärbten Schicht gestalten, die Zeit-Weg-Kurve kann sich nicht sprungweise, nur kontinuierlich ändern. Hat man aber eine längere Kurve, so ist das Auszeichnen dieser Kurve viel sicherer und die Genauigkeit auch für kleine Kurvenstücke, wie in unserem Falle, viel grösser.

Was die Genauigkeit der gesuchten Werte noch beeinflussen konnte, war eine nicht absolute Gleichheit der Anfangstemperatur der verschiedenen Versuche und eine kleine, aber immerhin noch vorhandene Möglichkeit einer Erschütterung. Eben diese Fehler sollten durch den Verzicht auf gute absolute Werte eliminiert werden. Es wurden nämlich bei jedem Versuch 20 Diffusionsapparate verwendet, in jedem Versuche vier dieser Apparate mit gefärbtem und reinem Wasser, und je vier weitere Apparate entsprechend mit vier verschiedenen starken Elektrolytlösungen gefüllt. Diese Apparate wurden dann auf zwei Stativen so aufgestellt, dass immer je ein Apparat mit Wasser, dann je

vier Apparate mit den vier verschiedenen Lösungen abwechselnd aufgestellt wurden. Beim Ausrechnen der Anfangsgeschwindigkeiten legten wir dann auf die Geschwindigkeitswerte selbst kein Gewicht, nur auf das Verhältnis der Vordringungsgeschwindigkeit in einer Elektrolytlösung zu jener in Wasser. War also diese Geschwindigkeit durch eine eventuelle höhere Anfangstemperatur, oder durch eine kleine Erschütterung in einem Versuche grösser als im andern, dies konnte auf den relativen Wert der Vordringungsgeschwindigkeit keinen Einfluss haben, da die Elektrolytlösungen sich genau unter denselben Bedingungen befanden, wie das Wasser, die Diffusionsgeschwindigkeiten sich also in jedem Falle proportional der Störungen änderten, natürlich nur sehr kleine Störungen vorausgesetzt.

Es wurden also aus jedem Versuche vier Kurven für Wasser und je vier Kurven für jede Elektrolytlösung erhalten. Wir zogen es vor, nicht die relativen Geschwindigkeiten, sondern ihren reziproken Wert, die relativen Reibungswiderstände (R) auszurechnen, also anzugeben, wievielmal grösser die Gesamtreibung (so wie wir sie oben definiert haben) in einem Elektrolyten ist, als in reinem Wasser. Dieser relative Reibungswiderstand einer Lösung berechnet sich also, indem man die während eines bestimmten Zeitintervalles durch den Farbstoff in reinem Wasser zurückgelegte Strecke mit jener in der Elektrolytlösung zurückgelegten dividiert.

Aus dem, was wir schon weiter oben im prinzipiellen Teil gesagt haben, geht hervor, dass es nicht gleich ist, welches Zeitintervall und welche Strecke man wählt, da in der Vordringungsgeschwindigkeit der Farbstofflösung mit der Zeit eine Verlangsamung eintritt, die bei Wasser und Elektrolytlösungen von verschiedener Konzentration sehr verschieden ist. Diese Änderung äussert sich auch in den R-Werten. Berechnet man R aus immer grösseren Zeitintervallen entsprechenden Streckenwerten, so wird er immer kleiner. Nur der zur Zeit 0, also im Anfangspunkt berechnete R-Wert kann der richtige sein, derjenige also, der für zwei Kurven auch der maximale ist. Die Zeit-Weg-Kurve ist aber im Anfangspunkte am steilsten, also auch die Ablesung der Weg-Werte am unsichersten. Um diese verschiedenen Umstände so gut als nur möglich in Betracht zu ziehen, nahmen wir für R den Mittelwert der aus der Wanderungszeit $t = 2$ und $t = 3$ Minuten berechneten R-Werte, wobei aber die R-Werte wenigstens bis $t = 10$ Minuten ausgerechnet wurden, um durch ihr Verhalten die ersten zwei Werte zu kontrollieren. Die Fehlergrenzen unserer Arbeitsweise rechtfertigen vollkommen die Ausserachtlassung der kleineren Zeitintervallen

entsprechenden Streckenwerte, da im allgemeinen nicht nur die ersten zwei R-Werte, aber häufig auch die folgenden noch kein regelmässiges Abnehmen zeigten.

Will man sich aber der Steilheit und der Unsicherheit wegen des Anfangsteiles der Kurve nicht bedienen und sich, aus demselben Grunde, auch in eventuelle mathematische Extrapolation nicht einlassen, so ist damit der Anwendbarkeit dieser Methode eine obere Grenze gesetzt. Je flacher nämlich die Kurve, die dem grösseren Reibungswiderstand entspricht, ist, desto mehr machen sich die Ablesungsunsicherheiten im Werte R fühlbar, aber auch desto grösseren Fehler begeht man, indem man anstatt der Geschwindigkeit im Zeitpunkte 0 jene mittlere in 2 oder 3 Minuten nimmt. Diese obere Grenze für den Wert R liegt, wie es sich aus unseren Versuchen ergibt, zwischen 2·5 und 3·0. Es können also vermittels dieser Methode Reibungswiderstände, die miteinander im Verhältnis von 1 : 2·5 bis 3 stehen, verglichen werden.

Es ist noch ein wichtiger Umstand, der bis jetzt nicht näher erörtert wurde, der auf die Ergebnisse keinen günstigen Einfluss hat, der aber leider nicht eliminiert werden konnte. Das ist nämlich, dass die Übergangsschicht im Zeitpunkte 0 nicht immer gleich breit ist. Eine nicht gleiche Breite bedeutet ein nicht gleiches Konzentrationsgefälle. Um diesem abzuhelfen, nahmen wir den Anfangspunkt der Kurve nicht bei einer Übergangsschicht von der Breite 0, sondern von der Breite 1·5 mm an. Bei jeder Diffussionskurve wurde also der Zeitpunkt 0 bei dem Zeitpunkt angenommen, der einer 1·5 mm breiten Übergangsschicht entsprach.

Versuchsergebnisse.

Wir haben gemacht:

6 Versuche, in denen die untergeschichtete Flüssigkeit 0·25 % Eosinblau enthielt;

4 Versuche, in denen die untergeschichtete Flüssigkeit 0·5 % $FeCl_3$ und die darüber befindliche 0·05 % $KSCN$ enthielt;

3 Versuche mit 0·2 % $KMnO_4$ und

34 Versuche mit 0·4 % $KMnO_4$.

Als Medien der Diffusion wurden Lösungen folgender sieben starken Elektrolyten verwendet: $LiCl$, $NaCl$, KCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4, $CaCl_2$, $ZnSO_4$. Zur Bereitung der Lösungen benützten wir Kahlbaumsche Präparate, die entsprechend gereinigt wurden. Wir benutzten Lösungen von bekannter Konzentration, die nach Bedarf verdünnt wurden.

Um die gewonnenen R_c-Werte (der Index c bedeutet die äquivalente Konzentration der Elektrolytlösung, die als Diffusionsmedium

diente) richtig beurteilen zu können, verglichen wir sie mit dem Verhältnis $\frac{\lambda_\infty}{\lambda_c}$, wo λ_c die Äquivalentleitfähigkeit desselben Elektrolyten in der Lösung von c Konzentration und λ_∞ jene bei unendlicher Verdünnung bedeutet. Wir trugen in ein Koordinatensystem, in dem c als Abszisse gewählt war, als Ordinaten sowohl die $\frac{\lambda_\infty}{\lambda_c}$-Werte, als auch die R_c-Werte ein. Wir benutzten nur solche Lösungen, deren genaue Leitfähigkeitswerte schon bekannt sind[1]), mit der Bemerkung, dass wir nicht über $\frac{\lambda_\infty}{\lambda_c} = 3$ gegangen sind.

Die Versuchsresultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt, in der in Rubrik I und II Natur und Konzentration des Diffundens und des Mediums angegeben, in III die Temperatur, bei der der Versuch gemacht wurde. In IV die aus den Kurven entnommenen Vordringungswerte für die ersten 2 und 3 Minuten, sowohl für die betreffende Elektrolytlösung, als auch für destilliertes Wasser, und zwar in jeder Elektrolytgruppe diejenigen Wasserwerte, die in demselben Versuch bestimmt worden sind. Einige dieser Wasserwerte kommen wiederholt vor, in den Fällen, wo sie in Versuchen bestimmt worden sind, in denen gleichzeitig Lösungen verschiedener Elektrolyte benutzt wurden. In V sind die aus IV berechneten R-Werte angegeben, die man erhält, indem man die Vordringungswerte im Wasser mit jenen in den Eletrolyten dividiert. In VI der Mittelwert dieser R-Werte und in VII das Verhältnis $\frac{\lambda_\infty}{\lambda_c}$.

In diese Tabelle wurden die mit Eosinblau erhaltenen Werte nicht eingetragen, weil die Ablesung und Ausrechnung der R-Werte der zu langsamen Diffusion wegen anders geschah. Es wurden nämlich die Mittelwerte aus vielen direkten Ablesungen direkt gebildet, aber natürlich nach entsprechend längeren Zeitintervallen. Die so für $NaCl$ erhaltenen R-Werte waren folgende:

Konzentration der $NaCl$-Lösung in norm. Lit.	R	$\frac{\lambda_\infty}{\lambda_c}$
0·4	1·20	1·31
0·7	1·30	1·40
1·0	1·40	1·47
1·0	1·53	1·47
2·0	1·65	1·68
3·0	1·91	1·93

[1]) Wir benutzten jene Leitfähigkeitswerte, die in Kohlrausch-Holborn, Leitfähigkeit der Elektrolyte, angeführt sind.

Schlussfolgerungen.

Aus diesen beiden Tabellen ist zu ersehen, dass die verschiedenen Werte für R_c der Gleichung

$$R_c = \frac{\lambda_\infty}{\lambda_c}$$

Genüge leisten, unabhängig davon, ob $KMnO_4$, $FeCl_3$ oder Eosinblau diffundierte, für sämtliche Konzentrationen der untersuchten starken Elektrolytlösungen. Das heisst, die Werte von R_c vergrössern sich im verkehrten Verhältnis mit der Äquivalentleitfähigkeit des betreffenden Elektrolyten, in der betreffenden Lösung. Oder aber, da R der reziproke Wert der relativen Wanderungsgeschwindigkeit in der betreffenden Lösung ist, so nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit des $KMnO_4$, des $FeCl_3$ und des Eosinblau in demselben Verhältnis ab, als die Äquivalentleitfähigkeit. Diese Resultate kann man auch auf folgende Art formulieren: Die Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit eines Elektrolyten mit der Konzentration seiner Lösungen, ist von einer relativ gleichen Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit eines anderen Elektrolyten — der in der Lösung in kleiner Konzentration zugegen ist — begleitet. Dieses Verhalten scheint von der Leitfähigkeit der in kleiner Konzentration vorhandenen Substanz unabhängig zu sein, da die Resultate die gleichen waren, ob man $KMnO_4$, $FeCl_3$ oder Eosinblau anwendete.

Die Übereinstimmung der R_c-Werte mit den entsprechenden $\frac{\lambda_\infty}{\lambda_c}$-Werten kann als zufriedenstellend erklärt werden, wenn man bedenkt, zu wie wenig genauen Werten die Diffusion im allgemeinen führt. Der Grad der Übereinstimmung ist unabhängig von der verwendeten Substanz und von ihrer Konzentration.

Die erhaltenen Ergebnisse erlauben folgende Schlüsse zu ziehen: Dass das erhaltene Resultat von der wandernden Substanz nicht abhängt, zeigt an, dass die Hydratation (Ionengrösse) dieser Substanz, vom starken Elektrolyten und von seiner Konzentration unabhängig ist, ausgenommen man nimmt an, dass sie sich für alle drei Substanzen in sämtlichen verschiedenen Lösungen auf die gleiche Weise ändert, was eine zu gewagte Annahme wäre. Eine konstante Grösse des diffundierenden Partikelchens angenommen, kann man das Abnehmen der Diffusionsgeschwindigkeit dieser drei Substanzen nichts anderem zuschreiben, als der bewegungshindernden Wirkung des Diffu-

Tabelle 1.

I	II	III	IV		V		VI	VII	
Natur und Konzentration der untergeschichteten Lösung	Natur und Konzentration der darüber geschichteten Lösung	Temperatur	Der von dem Farbstoff zurückgelegte Weg in		R berechnet aus dem Weg nach		R Mittel	$\frac{\lambda_\infty}{\lambda_c}$	Bemerkungen
			2 Min.	3 Min.	2 Min.	3 Min.			
0·4% $KMnO_4$ in dest. Wasser	dest. Wasser	19·0	0·42	0·62	—	—	—	—	Vers. *a*, Kurve *A*, mit ⊙ bezeichnet.
0·4% $KMnO_4$ in 0·52 n. $LiCl$	0·52 norm. $LiCl$	19·0	0·31	0·43	1·36	1·44	1·40	1·40	
0·4% $KMnO_4$ in 1·16 n. $LiCl$	1·16 norm. $LiCl$	19·0	0·21	0·35	1·75	1·77	1·76	1·60	
0·4% $KMnO_4$ in dest. Wasser	dest. Wasser	19·7	0·46	0·64	—	—	—	—	Vers. *g*, Kurve *A*, mit ⊠ bezeichnet.
0·4% $KMnO_4$ in 1·88 n. $LiCl$	1·88 norm. $LiCl$	19·7	0·27	0·42	1·70	1·54	1·62	1·80	
0·4% $KMnO_4$ in 4·18 n. $LiCl$	4·18 norm. $LiCl$	19·7	0·18	0·28	2·49	2·30	2·40	2·58	
0·4% $KMnO_4$ in dest. Wasser	dest. Wasser	19·7	0·46	0·64	—	—	—	—	Vers. *g*, Kurve *C*, mit ⊠ bezeichnet.
0·4% $KMnO_4$ in 1·19 n. $NaCl$	1·19 norm. $NaCl$	19·7	0·31	0·44	1·48	1·47	1·48	1·51	
0·4% $KMnO_4$ in dest. Wasser	dest. Wasser	18·8	0·43	0·62	—	—	—	—	Vers. *h*, Kurve *C*, mit ✓ bezeichnet.
0·4% $KMnO_4$ in 0·10 n. $NaCl$	0·10 norm. $NaCl$	18·8	0·35	0·49	1·23	1·27	1·25	1·18	
0·4% $KMnO_4$ in 0·50 n. $NaCl$	0·50 norm. $NaCl$	18·8	0·30	0·42	1·43	1·48	1·45	1·35	
0·4% $KMnO_4$ in 2·00 n. $NaCl$	2·00 norm. $NaCl$	18·8	0·24	0·36	1·78	1·72	1·75	1·68	
0·4% $KMnO_4$ in 3·18 n. $NaCl$	3·18 norm. $NaCl$	18·8	0·22	0·33	1·95	1·88	1·92	1·98	
0·2% $KMnO_4$ in dest. Wasser	dest. Wasser	19·3	0·45	0·63	—	—	—	—	Vers. *c*, Kurve *C*, mit ⊗ bezeichnet.
0·2% $KMnO_4$ in 3·94 n. $NaCl$	3·94 norm. $NaCl$	19·3	0·18	0·27	2·50	2·33	2·41	2·19	
0·2% $KMnO_4$ in 4·50 n. $NaCl$	4·50 norm. $NaCl$	19·3	0·16	0·25	2·73	2·47	2·60	2·38	
0·2% $KMnO_4$ in dest. Wasser	dest. Wasser	19·3	0·45	0·63	—	—	—	—	Vers. *c*, Kurve *B*, mit ⊠ bezeichnet.
0·2% $KMnO_4$ in 1·33 n. KCl	1·33 norm. KCl	19·3	0·32	0·43	1·41	1·47	1·44	1·36	
0·4% $KMnO_4$ in dest. Wasser	dest. Wasser	19·7	0·39	0·55	—	—	—	—	Vers. *b*, Kurve *B*, mit ⊗ bezeichnet.
0·4% $KMnO_4$ in 1·00 n. KCl	1·00 norm. KCl	19·7	0·30	0·44	1·30	1·25	1·27	1·32	
0·4% $KMnO_4$ in 2·88 n. KCl	2·88 norm. KCl	19·7	0·25	0·37	1·56	1·49	1·52	1·46	
0·4% $KMnO_4$ in dest. Wasser	dest. Wasser	19·0	0·42	0·55	—	—	—	—	Vers. *k*, Kurve *B*, mit ✓ bezeichnet.
0·4% $KMnO_4$ in 0·30 n. KCl	0·30 norm. KCl	19·0	0·35	0·50	1·25	1·17	1·21	1·23	
0·4% $KMnO_4$ in 1·49 n. KCl	1·49 norm. KCl	19·0	0·30	0·47	1·50	1·29	1·40	1·37	
0·4% $KMnO_4$ in dest. Wasser	dest. Wasser	19·1	0·37	0·55	—	—	—	—	Vers. *d*, Kurve *D*, mit ⊗ bezeichnet.
0·4% $KMnO_4$ in 0·20 n. $NaNO_3$	0·20 norm. $NaNO_3$	19·1	0·29	0·43	1·28	1·28	1·28	1·28	
0·4% $KMnO_4$ in 1·00 n. $NaNO_3$	1·00 norm. $NaNO_3$	19·1	0·22	0·34	1·68	1·62	1·65	1·60	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
0·4% $KMnO_4$ in dest. Wasser	dest. Wasser	20·2	0·48	0·72	—	—	—	—	Vers. *e*, Kurve *D*, mit ⊠ bezeichnet.
0·4% $KMnO_4$ in 0·40 n. $NaNO_3$	0·40 norm. $NaNO_3$	20·2	0·36	0·54	1·33	1·33	1·33	1·38	
0·4% $KMnO_4$ in 0·60 n. $NaNO_3$	0·60 norm. $NaNO_3$	20·2	0·34	0·49	1·41	1·47	1·44	1·46	

0·4% $KMnO_4$ in 1·49 n. KCl	1·49 norm. KCl	19·0	0·30	0·47	1·50	1·29	1·40	1·37	mit ✓ bezeichnet.
0·4% $KMnO_4$ in dest. Wasser	dest. Wasser	19·1	0·37	0·55	—	—	—	—	Vers. *d*, Kurve *D*,
0·4% $KMnO_4$ in 0·20 n. $NaNO_3$	0·20 norm. $NaNO_3$	19·1	0·29	0·43	1·28	1·28	1·28	1·28	mit ⊗ bezeichnet.
0·4% $KMnO_4$ in 1·00 n. $NaNO_3$	1·00 norm. $NaNO_3$	19·1	0·22	0·34	1·68	1·62	1·65	1·60	
0·4% $KMnO_4$ in dest. Wasser	dest. Wasser	20·2	0·48	0·72	—	—	—	—	Vers. *e*, Kurve *D*,
0·4% $KMnO_4$ in 0·40 n. $NaNO_3$	0·40 norm. $NaNO_3$	20·2	0·36	0·54	1·33	1·33	1·33	1·38	mit ⊠ bezeichnet.
0·4% $KMnO_4$ in 0·60 n. $NaNO_3$	0·60 norm. $NaNO_3$	20·2	0·34	0·49	1·41	1·47	1·44	1·46	
0·4% $KMnO_4$ in 3·00 n. $NaNO_3$	3·00 norm. $NaNO_3$	20·2	0·24	0·34	2·00	2·12	2·06	2·19	
0·5% $FeCl_3$ in dest. Wasser	0·05% $KSCN$ in dest. Wasser	19·8	0·52[1]	0·92[1]	—	—	—	—	Vers. *f*, Kurve *D*,
0·5% $FeCl_3$ in 0·50 n. $NaNO_3$	0·05% $KSCN$ in 0·50 n. $NaNO_3$	19·8	0·36	0·62	1·44	1·48	1·46	1·42	mit ✓ bezeichnet.
0·5% $FeCl_3$ in 1·00 n. $NaNO_3$	0·05% $KSCN$ in 1·00 n. $NaNO_3$	19·8	0·32	0·60	1·62	1·53	1·58	1·60	
0·5% $FeCl_3$ in 2·50 n. $NaNO_3$	0·05% $KSCN$ in 2·50 n. $NaNO_3$	19·8	0·23	0·45	2·26	2·04	2·15	2·10	
0·5% $FeCl_3$ in 4·00 n. $NaNO_3$	0·05% $KSCN$ in 4·00 n. $NaNO_3$	19·8	0·20	0·39	2·63	2·33	2·48	2·69	
0·4% $KMnO_4$ in dest. Wasser	dest. Wasser	19·0	0·46	0·60	—	—	—	—	Vers. *k*, Kurve *F*,
0·4% $KMnO_4$ in 0·05 n. Na_2SO_4	0·05 norm. Na_2SO_4	19·0	0·36	0·50	1·28	1·21	1·25	1·33	mit ⊗ bezeichnet.
0·4% $KMnO_4$ in dest. Wasser	dest. Wasser	20·1	0·41	0·61	—	—	—	—	Vers. *l*, Kurve *F*,
0·4% $KMnO_4$ in 0·48 n. Na_2SO_4	0·48 norm. Na_2SO_4	20·1	0·23	0·35	1·78	1·74	1·76	1·84	mit ⊠ bezeichnet.
0·4% $KMnO_4$ in dest. Wasser	dest. Wasser	20·3	0·43	0·58	—	—	—	—	Vers. *o*, Kurve *F*,
0·4% $KMnO_4$ in 1·06 n. Na_2SO_4	1·06 norm. Na_2SO_4	20·3	0·20	0·28	2·15	2·07	2·11	2·23	mit ✓ bezeichnet.
0·4% $KMnO_4$ in dest. Wasser	dest. Wasser	19·6	0·45	0·62	—	—	—	—	Vers. *p*, Kurve *F*,
0·4% $KMnO_4$ in 0·27 n. Na_2SO_4	0·27 norm. Na_2SO_4	19·6	0·25	0·38	1·76	1·63	1·70	1·64	mit ⊙ bezeichnet.
0·4% $KMnO_4$ in 2·12 n. Na_2SO_4	2·12 norm. Na_2SO_4	19·6	0·16	0·24	2·81	2·58	2·70	2·87	
0·4% $KMnO_4$ in dest. Wasser	dest. Wasser	18·9	0·40	0·55	—	—	—	—	Vers. *j*, Kurve *E*,
0·4% $KMnO_4$ in 0·29 n. $CaCl_2$	0·29 norm. $CaCl_2$	18·9	0·27	0·39	1·46	1·42	1·44	1·46	mit ⊗ bezeichnet.
0·4% $KMnO_4$ in 0·83 n. $CaCl_2$	0·83 norm. $CaCl_2$	18·9	0·22	0·33	1·77	1·67	1·72	1·67	
0·4% $KMnO_4$ in 0·97 n. $CaCl_2$	0·97 norm. $CaCl_2$	18·9	0·22	0·33	1·82	1·67	1·75	1·72	
0·4% $KMnO_4$ in dest. Wasser	dest. Wasser	20·1	0·41	0·61	—	—	—	—	Vers. *l*, Kurve *E*,
0·4% $KMnO_4$ in 0·10 n. $CaCl_2$	0·10 norm. $CaCl_2$	20·1	0·32	0·46	1·28	1·33	1·30	1·32	mit ⊠ bezeichnet.
0·4% $KMnO_4$ in dest. Wasser	dest. Wasser	20·6	0·35	0·53	—	—	—	—	Vers. *m*, Kurve *G*,
0·4% $KMnO_4$ in 0·0043 n. $ZnSO_4$	0·0043 norm. $ZnSO_4$	20·6	0·24	0·36	1·43	1·47	1·45	1·37	mit ⊠ bezeichnet.
0·4% $KMnO_4$ in dest. Wasser	dest. Wasser	20·4	0·40	0·57	—	—	—	—	Vers. *n*, Kurve *G*,
0·4% $KMnO_4$ in 0·0085 n. $ZnSO_4$	0·0085 norm. $ZnSO_4$	20·4	0·27	0·41	1·48	1·39	1·44	1·46	mit ⊗ bezeichnet.
0·4% $KMnO_4$ in 0·017 n. $ZnSO_4$	0·017 norm. $ZnSO_4$	20·4	0·22	0·35	1·82	1·63	1·72	1·70	
0·4% $KMnO_4$ in 0·043 n. $ZnSO_4$	0·043 norm. $ZnSO_4$	20·4	0·21	0·30	1·93	1·90	1·92	2·06	
0·4% $KMnO_4$ in 0·085 n. $ZnSO_4$	0·085 norm. $ZnSO_4$	20·4	0·177	0·267	2·26	2·13	2·20	2·38	
0·4% $KMnO_4$ in dest. Wasser	dest. Wasser	20·3	0·43	0·58	—	—	—	—	Vers. *o*, Kurve *G*,
0·4% $KMnO_4$ in 0·17 n. $ZnSO_4$	0·17 norm. $ZnSO_4$	20·3	0·16	0·23	2·69	2·52	2·60	2·74	mit ✓ bezeichnet.

[1]) Sämtliche angegebenen Wegwerte entsprechen den Zeiten 5 u. 10 Min., da die Diffusion langsamer vor sich ging als mit $KMnO_4$.

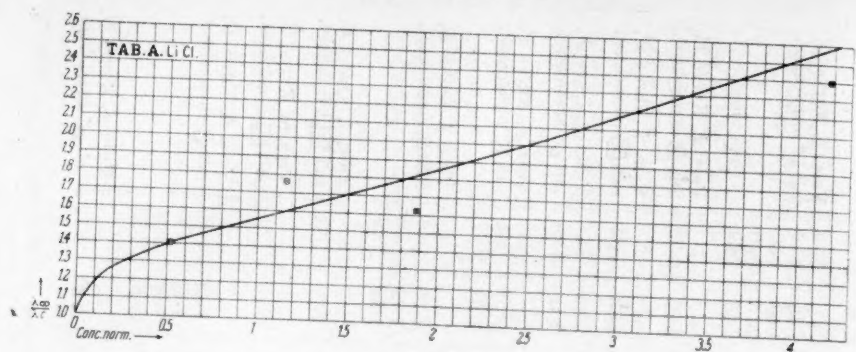


Fig. 2.

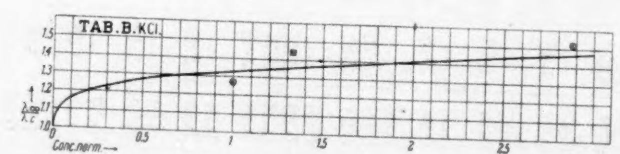


Fig. 3.

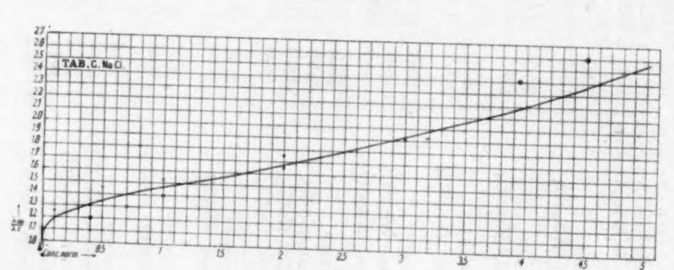


Fig. 4.

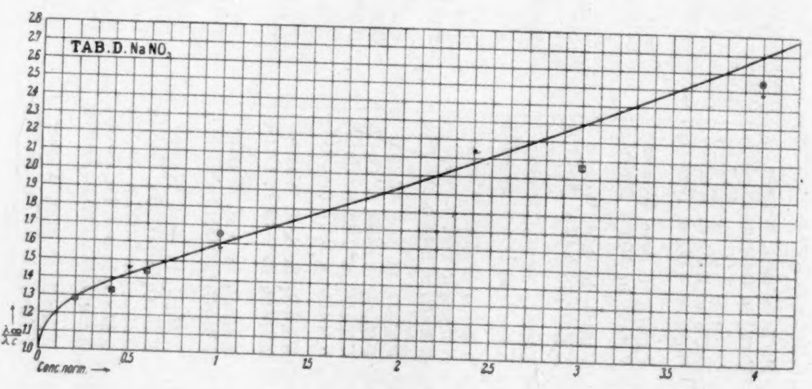


Fig. 5.

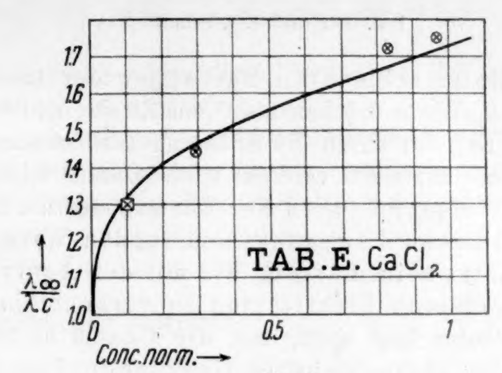


Fig. 6.

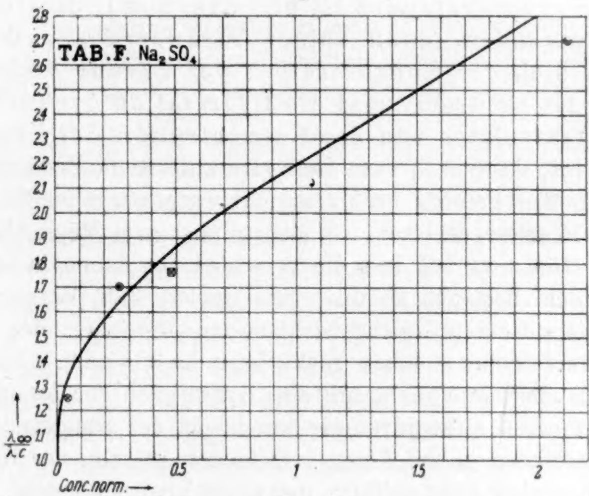


Fig. 7.

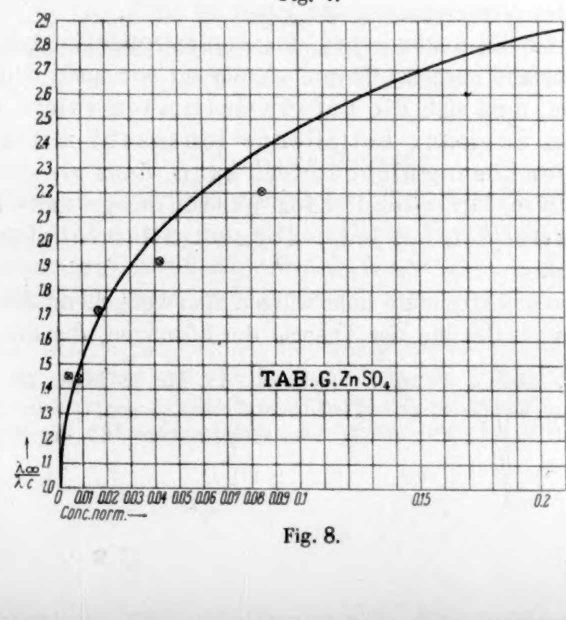


Fig. 8.

sionsmilieus, die wir schlechthin Reibungswiderstand genannt haben. Unsere R_c-Werte drücken also ohne Zweifel den Einfluss des Diffusionsmilieus aus, der durch die Änderung der Teilchengrösse der diffundierenden Substanz nicht verdeckt wird. Daraus folgt aber auch zugleich, dass die eigenen Ionen der Lösung des starken Elektrolyten der gleichen bewegungshemmenden Wirkung ihres Milieus ausgesetzt sein müssen, die mit der Äquivalentleitfähigkeit des gelösten Elektrolyten in verkehrtem Verhältnisse steht. Weiter folgt aber, dass die Gesamtänderung der Äquivalentleitfähigkeit eigentlich die Folge der Vergrösserung des Reibungswiderstandes ist und dass somit die Grösse der Ladung tragenden Ionen keiner Veränderung unterworfen ist, wenn sich die Konzentration der Lösung ändert. Wir müssen daraus schliessen, dass die Hydratation der Ionen eines starken Elektrolytes von der Konzentration der Lösung unabhängig ist, das heisst, dass die Hydratation keine Erscheinung sein kann, die in den Bereich des Massenwirkungsgesetzes gehört. Wollen wir dieses Resultat erklären, so stehen uns zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Die erste ist, dass die verschiedenen Ionen in Lösung, da sie allein nicht bestehen können, eine gewisse Zahl Wassermolekeln anlagern, bis sie einen Gleichgewichtszustand erreichen, der aber von der Gegenwart weiterer Ionen nicht beeinflusst wird[1]). Die zweite, dass es sich überhaupt nicht um eine Hydratation der Ionen handelt, sondern um einen elektrodynamischen Effekt der wandernden Ionen, der für verschieden grosse Ionen verschieden ist, von der Konzentration der Ionen aber nicht abhängt und einen Eindruck macht, als hätte man es mit der Vergrösserung der Ionen zu tun[2]).

Ist aber die Gesamtänderung der Äquivalentleitfähigkeit auf den Reibungswiderstand zurückzuführen, so müssen wir auch den weiteren Schluss ziehen, dass sich die auf ein Grammäquivalent Gewicht der gelösten Substanz entfallende Ionenzahl mit der Konzentration der Lösung nicht ändern kann, dass sie die gleiche sein muss, wie bei unendlicher Verdünnung, dass also die starken Elektrolyten bei jeder Konzentration vollständig dissoziiert sind.

Unsere Versuchsresultate unterstützen also weitgehend die neuesten Anschauungen im Gebiete der Theorie der Lösungen, die alle von der

[1]) Hevesy, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik, **11**, 419 (1914) und **13**, 271 (1916).

[2]) R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, Leipzig, L. Voss 1922; Born, Zeitschr. f. Physik **1**, 221 (1920) und Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 401 (1920).

Voraussetzung einer vollständigen Dissoziation, die von der Konzentration unabhängig ist, ausgehen[1]).

Wollen wir unsere Resultate mathematisch ausdrücken, so führen sie uns zu einer Gleichung, die als Verallgemeinerung des oben erwähnten Waldenschen Gesetzes betrachtet werden kann.

Wir haben:

$$R_c = \frac{\lambda_\infty}{\lambda_c}.$$

Man kann aber schreiben:

$$R_c = \frac{r_c}{r_\infty},$$

das heisst: der relative Reibungswiderstand der Lösung von der Konzentration c ist gleich mit dem Verhältnis zwischen absoluten Reibungswiderstand der Lösung (r_c) und jenem des Wassers (r_∞). Oder:

$$\frac{\lambda_\infty}{\lambda_{c_1}} = \frac{r_{c_1}}{r_\infty}, \quad \frac{\lambda_\infty}{\lambda_{c_2}} = \frac{r_{c_2}}{r_\infty}, \quad \frac{\lambda_\infty}{\lambda_{c_3}} = \frac{r_{c_3}}{r_\infty}, \ldots$$

$$\lambda_{c_1} \cdot r_{c_1} = \lambda_{c_2} \cdot r_{c_2} = \lambda_{c_3} \cdot r_{c_3} = \lambda_\infty \cdot r_\infty = \text{const.}$$

Diese Gleichung drückt aus, dass das Gesetz von Walden auch dann besteht, wenn man anstatt der Äquivalentleitfähigkeit eines Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln, bei unendlicher Verdünnung, seine Äquivalentleitfähigkeit in demselben Lösungsmittel, aber bei verschiedenen Konzentrationen setzt, und anstatt der Viskosität des Lösungsmittels, den absoluten Reibungswiderstand der betreffenden Lösung, der, wie aus unseren Versuchen ersichtlich, mit der Viskosität nicht identisch ist.

Über die Natur der bewegungshemmenden Wirkung sagen unsere Versuche nichts näheres, auch wollen wir uns nicht in Vermutungen einlassen, bis wir nicht weitere experimentelle Resultate vorweisen können.

Zusammenfassung.

1. Wir haben die Diffusionsgeschwindigkeit von $KMnO_4$, $FeCl_3$ und Eosinblau in Lösungen von verschiedener Konzentration der starken Elektrolyten: $LiCl$, $NaCl$, KCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4, $CaCl_2$, $ZnSO_4$ bestimmt, im Verhältnis zu jener im Wasser.

[1]) R. Lorenz, loc. cit.; Milner, Phil. Mag. [6] **23**, 551 (1912); P. Hertz, Ann. d. Physik [4] **37**, (1912); J. Ch. Ghosh, Journ. Chem. Soc. London **113**, 449, 627, 707, 790 (1918); Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 211 (1921); Niels Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 321 (1918); Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **109**, 275 (1920).

2. Um gute relative Werte zu bekommen haben wir eine Methode benutzt, dank derer viele Fehlerquellen eliminiert werden, die die Bestimmungen von absoluten Werten unsicher machen.

3. Die bewegungshemmende Wirkung des Milieus war unabhängig von der diffundierenden Substanz.

4. Die Diffusionsgeschwindigkeit der diffundierenden Substanz nimmt im gleichen Masse ab, als die Äquivalentleitfähigkeit der gelösten starken Elektrolyten.

5. Man folgert aus 4., dass die Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit einer gelösten Substanz mit der Konzentration ausschliesslich die Folge einer Zunahme des Reibungswiderstandes der Lösung ist.

6. Ist es aber so, so muss die Hydratation der verschiedenen Ionen der gelösten Substanzen von der Konzentration unabhängig sein, und

7. die Molekeln der starken Elektrolyten müssen selbst bei beträchtlichen Konzentrationen vollständig dissoziiert sein.

8. Es besteht das Gesetz

$$\lambda_c \cdot r_c = \lambda_\infty \cdot r_\infty = \text{const.},$$

wo λ_c die Äquivalentleitfähigkeit eines starken Elektrolyten in wässeriger Lösung mit der Konzentration c bedeutet und r_c den absoluten Reibungswiderstand derselben Lösung.

Cluj (Rumänien), Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium des Pharmazeutischen Institutes der Universität, 21. Dezember 1923.

Röntgenuntersuchungen an Amalgamen[1].

Von

Cl. v. Simson.

(Mit 10 Figuren im Text und 1 Tafel.)

(Eingegangen am 30. 1. 24.)

Zur Kontrolle des Zustandsdiagramms von Legierungen eignet sich vorzüglich die Strukturuntersuchung mit Röntgenstrahlen, wie sie schon vereinzelt dafür angewendet wurde. Besonders wichtig wird ihre Anwendung dann, wenn die gewöhnlichen Hilfsmittel, die zur Konstruktion des Zustandsdiagramms verwendet werden, teilweise versagen. Für einen solchen Fall sind in der vorliegenden Arbeit die Strukturuntersuchungen durchgeführt worden, nämlich für die Amalgame von Zinn, Zink, Kadmium und Blei.

Für diese Legierungen ist die Kristallbestimmung durch Ätzversuche nicht anwendbar, die sonst ein wichtiges Mittel zur Phasenbestimmung bilden; denn das Quecksilber bleibt bei Zimmertemperatur flüssig zurück und zeigt daher keine Ätzfiguren.

Experimentelles.

Das Mengenverhältnis der Komponenten — es wird im Folgenden immer in Atomprozenten angegeben — wurde durch Auswiegen der Ausgangsmetalle festgestellt, die zweite Komponente — eventuell unter einem inerten Gas — geschmolzen und das Quecksilber hinzugefügt; die Legierung wurde dann mehrere Male unter Rühren geschmolzen und schliesslich in Drahtform gebracht. Wo es ging, wurde der Draht gezogen, in einigen Fällen in Glaskapillaren gegossen, die dann vorsichtig abgeklopft wurden; die ganz brüchigen Legierungen wurden im

---

[1] Vorgetragen im Mai 1923 auf der Tagung der Bunsengesellschaft zu Hannover.

Mörser fein gepulvert und auf einen Seidenfaden geklebt. Zwar gibt Seide auch Interferenzlinien, aber man kann die Metallschicht leicht so dick machen, dass nur sie reflektiert.

Der Draht wurde dann in die Achse einer Debye-Scherrer-Kamera gebracht, da das Debye-Scherrer-Verfahren wegen der mikrokristallinen Struktur der Legierungen die allein anwendbare Methode ist. Wurden die Drähte nach dem Ziehen oder Giessen abgeschmirgelt, so bekam man Films ohne störende Interferenzflecke grösserer Kristalle; es schien daher nicht nötig, die Drähte während der Aufnahme zu bewegen. Im Interesse einer besseren Zentrierung wäre es jedoch vorteilhaft gewesen, die Drähte zu drehen, weil sie sich leicht nach unten durchbogen, wie die Diskussion der Fehlerquellen ergeben wird.

Die benutzte Röntgenröhre ist an anderem Orte beschrieben[1]. Die Kamera war im wesentlichen nach dem Küstnerschen[2]) Modell gebaut, mit spaltförmiger Blende. Meist wurde bei 3 bis 4 Milliampère 40 bis 50 Minuten exponiert; die Substanz auf Seide fast doppelt so lange. Für die Aufnahmen wurden doppelseitig gegossene Agfa-Röntgenfilms benutzt, die samt dem übrigen photographischen Material von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in grosszügigster Weise zur Verfügung gestellt wurden, wofür ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank wiederholen möchte.

Fehlerquellen und Korrektionen.

Die Abstände korrespondierender Linien auf den Films ergeben nicht direkt die Winkel, die den Ebenen-Abständen des betreffenden Kristalls entsprechen, sondern müssen erst korrigiert werden. Die wichtigste Korrektion ist die wegen der Substanzdicke (vgl. Fig. 1). Liest man den äusseren Rand der Linien ab, der von Strahlen herrührt, die die Substanz tangentiell verlassen, so muss man den abgelesenen Abstand l' um den Substanzdurchmesser $2r$ verringern; korrigiert man um diesen Betrag, so zeigen die Werte für irgend einen bestimmten Punktabstand im Gitter, den man aus allen auftretenden Linien berechnet, im allgemeinen nur noch Gänge innerhalb der Messgenauigkeitsgrenzen. Die errechneten Gitterkonstanten stimmen innerhalb von 1% mit den Werten überein, die sich aus dem Atomgewicht und der Dichte der betreffenden Substanz herleiten.

---

[1]) F. Simon und Cl. v. Simson, Zeitschr. f. Physik **21**, 168 (1924).

[2]) Physik. Zeitschr. **23**, 257 (1922).

Die noch auftretenden kleinen Gänge der Gitterkonstanten mit dem Ablenkungswinkel können nur von mangelnder Zentrierung der Substanz in der Kamera oder von der Divergenz des Primärstrahlenbündels wegen der Ausdehnung des Brennflecks herrühren. Ein ziemlich roher Vergleich der Spaltbreite mit dem Bild des Spaltes auf dem Film und der Substanzdicke mit ihrem Schatten auf diesem Bilde ergab, dass die Strahlen praktisch parallel waren; vor allen Dingen hätte sich aber auf allen Films bei gleicher Substanzdicke der gleiche Gang zeigen müssen, wenn er die Divergenz der Primärstrahlen zur Ursache hatte; und das ist keineswegs der Fall. Es kommt also nur noch falsche Zentrierung der Substanz in Frage.

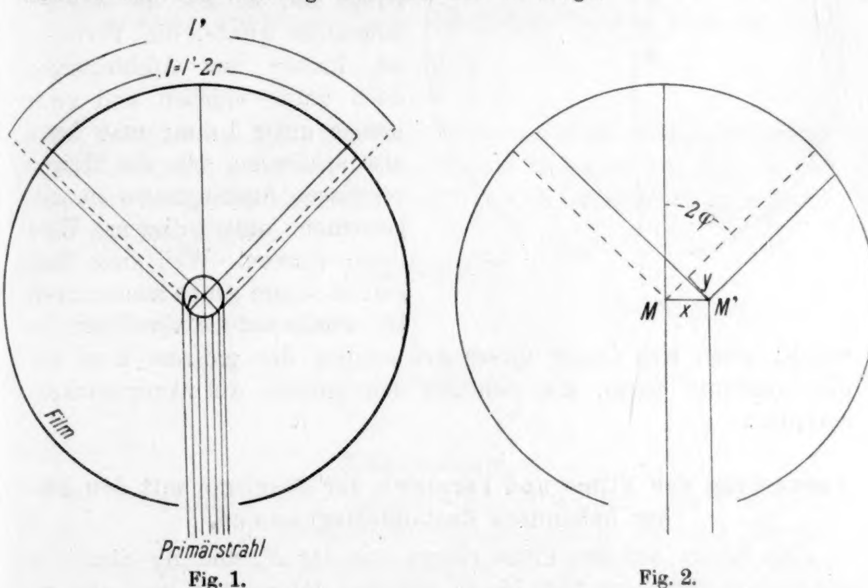


Fig. 1. Fig. 2.

Es ist leicht zu zeigen, dass eine Verschiebung senkrecht zum Strahlengang keinen merkbaren Fehler ergibt (vgl. Fig. 2). Die Verschiebung der Substanzachse aus der Kameraachse senkrecht zum Strahlengang sei x; ist die Verschiebung klein gegenüber dem Filmradius und vernachlässigt man den Substanzradius, so gibt $y = x \cos 2\varphi$ direkt die Linienverschiebung auf jeder Seite. Da also die Linien auf beiden Seiten nach der gleichen Richtung um den gleichen Betrag verschoben sind, fällt der Fehler bei der Differenzbildung heraus. Nachweisen lässt sich die Verschiebung durch Berechnung der Symmetriegeraden des Films: Fällt diese für ein Linienpaar auf a_1, für

ein anderes auf a_2, so ist

$$x = \frac{a_1 - a_2}{\cos 2\varphi_1 - \cos 2\varphi_2}.$$

Für eine Verschiebung in Richtung des Primärstrahles gilt $y = x \sin 2\varphi$, also bleibt der Film immer symmetrisch zum Durchstosspunkt und die einzige Kontrolle ist der Gang der Gitterkonstanten mit dem Ablenkungswinkel (vgl. Fig. 3). Nun haben sich bei der seitlichen Verschiebung, die, so wie die Kamera aufgestellt wurde, die Vertikale ist, immer nur Ausbiegungen nach unten ergeben und zwar immer unter 1 mm; man kann also schliessen, dass die übrigen regellosen Ausbiegungen im allgemeinen unter diesem Wert liegen werden. Weil diese Korrektion kaum genau anzubringen ist, wurde auf sie verzichtet; es wurde, wenn sich Gänge dieser Art zeigten, der grössere Wert auf die Konstante gelegt, die sich aus den grossen Ablenkungswinkeln herleitete.

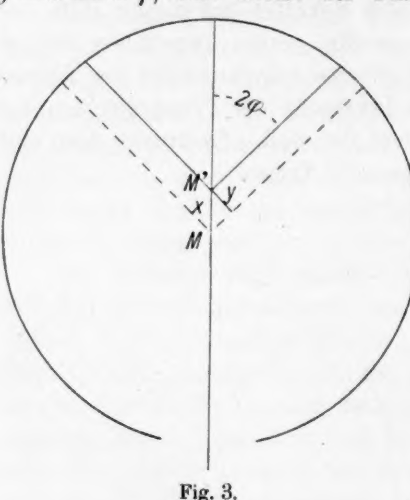


Fig. 3.

Auswertung der Filme und Vergleich der Resultate mit den bisher bekannten Zustandsdiagrammen.

Die Linien auf den Films rühren von der K_α und K_β-Strahlung der Kupferantikathode her; bis zu mittleren Intensitäten lässt sich zu jeder K_α-Linie die dazu gehörige K_β-Linie finden; diese sollen in den Tabellen eingeklammert werden.

Der Filmradius, d. h. Kameraradius vermindert um die halbe Filmdicke betrug 2·47 cm. Da die korrigierten Abstände l entsprechender Linien dem vierfachen Reflexionswinkel entsprechen, ist

$$\varphi = \frac{l}{4 \cdot 2{\cdot}47}.$$

Hieraus berechnen sich die Ebenenabstände d im Kristall nach der Gleichung

$$n\lambda = 2d \sin\varphi,$$

wobei für die Wellenlänge der K_α-Strahlung des Kupfers 1·539 AE. zu setzen ist. Da es sich bei den vorliegenden Legierungen um Kristalle mit nur einem Parameter handelt (abgesehen von den Absolutdimensionen), konnte die graphische Methode von Hull[1]) benutzt werden, um die den gemessenen d-Werten entsprechende Kristallklasse und ihre Konstanten zu ermitteln.

Im Folgenden bezeichnet a im kubischen Gitter die Würfelkantenlänge, im hexagonalen Gitter die Basisflächenkante des sechsseitigen geraden Prismas. Als Elementarvolumen wird für das hexagonale Gitter das aus zwei Bravaisschen Achsen und der hexagonalen Achse gebildete Parallelepiped angegeben. Zur Kontrolle der errechneten Gitterkonstanten wurde die Dichte der Metalle benutzt nach der Gleichung

$$V = \frac{M}{N} \cdot \frac{n}{\varrho}$$

(V das Volumen des Elementarparallelepipeds, M das Molekulargewicht, ϱ die Dichte der Substanz, N die Anzahl Molekeln pro Mol, n ihre Anzahl im Elementarvolumen). Wird V in Kubik-Angströms angegeben, so ist für den Würfel:

$$a^3 = 1{\cdot}65\, M \frac{n}{\varrho}$$

und für das hexagonale Gitter:

$$\frac{\sqrt{3}}{2}\, a^2 c = 1{\cdot}65\, M \frac{n}{\varrho}.$$

Zinnamalgam.

Es soll zunächst kurz zusammengefasst werden, was über Zinnamalgame mit hohen Zinnkonzentrationen bekannt ist: Bei Zimmertemperatur liess sich aus Zinnamalgam von 83% Zinngehalt durch Zentrifugieren noch eine flüssige Phase abscheiden; Analysen des festen Bestandteils geben immer nur obere Grenzen für den Quecksilbergehalt, weil sich die Kristalle von der Mutterlauge nicht restlos trennen lassen. Van Heteren[2]) kam auf Grund seiner sorgfältigen Untersuchungen zu dem Schluss, dass das Quecksilber nur in ganz geringen Mengen in den Zinnkristallen gelöst sei, und dass diese direkt mit der quecksilberreichen Schmelze in Gleichgewicht stehen. Ätzversuche zur Kristallbestimmung führen bei Amalgamen nicht zum Ziel; Puschin[3])

[1]) Hull und Davey, Phys. Rev. **17**, 549 (1921).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **42**, 129 (1904).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **36**, 201 (1903).

hatte aber auf der Oberfläche seiner Zinnamalgamreguli sechsstrahlige Sterne gefunden; und van Heteren konnte noch annehmen, dass das reine Zinn hexagonal sei. Inzwischen wurde die tetragonale Struktur des Zinn bekannt, und Guertler[1]) diskutiert in seinem Handbuch diese Resultate daher folgendermassen:

Die sechsstrahlige Struktur, die Puschin fand, sei dem bei hohen Temperaturen stabilen γ-Zinn zuzuschreiben, und die Kristalle könnten bei Zimmertemperatur tetragonal sein, auch wenn makroskopisch noch hexagonale Struktur zu erkennen sei; eine Umwandlungstemperatur liesse sich dort annehmen, wo die Schmelzkurve des Amalgams einen schwachen Knick aufweist, dicht bei 100°.

Fig. 4.
Zustandsdiagramm Zinn-Quecksilber.
I = Schmelze; II = Feste Lösung von *Hg* in γ-*Sn*; III = Feste Lösung von *Hg* in α-*Sn*.

Fig. 4 zeigt das Zustandsdiagramm, dass er nach dieser Auffassung entworfen hat. Die schraffierten Gebiete stellen Koexistenzgebiete zweier Phasen dar, die gestrichelten Linien sind von Guertler hypothetisch eingeführt.

Es schien nun ebenso verlockend wie einfach, die Frage nach der Struktur des Zinnamalgams mit Hilfe von Röntgenstrahlen zu entscheiden. Fig. 5 (s. Tafel) gibt die Aufnahmen einiger Zinnamalgame wieder. In Tabelle 1 finden sich die Ausmessungen des Zinnfilms sowie die von drei verschiedenen Amalgamen. Man kann schon aus Fig. 5, noch leichter aus Tabelle 1 entnehmen, dass neben dem Zinngitter noch ein zweites Gitter auftritt, das kurz das Amalgamgitter genannt werden soll.

Die Ebenenabstände des reinen Zinns entsprechen einem tetragonalen Gitter mit dem Achsenverhältnis $\frac{c}{a} = 0{\cdot}54$ und der Basiskantenlänge $a = 5{\cdot}82$ ÅE. Nimmt man die Zahl der Atome im Elementarparallelepiped zu 4 an, so ergibt sich aus der bekannten Dichte $\varrho = 7{\cdot}29$ und aus dem Wert für $\frac{c}{a}$ für a selbst 5·84 ÅE; die Übereinstimmung genügt. Da die Struktur des Zinn eingehend von Mark, Polanyi und Schmid[2]) an Einkristalldrähten nach der Schichtlinienmethode untersucht worden ist, wurden hier die Intensitätsverhältnisse des Zinnfilms nicht weiter diskutiert.

[1]) Metallographie, Bd. 1, Berlin 1912.
[2]) Naturwiss. **11**, 256 (1923).

Tabelle 1.

Linienabstände auf den Zinn-Amalgamfilms.

0% *Hg*		5% *Hg*		8% *Hg*		9% *Hg*	
Intensität	*l*	Intensität	*l*	Intensität	*l*	Intensität	*l*
s.	2·50	s.	2·52	s.	2·53		
		s. s.	2·60	s.	2·62	s.	2·61
s.	2·65	s.	2·66				
st.	2·78	st.	2·80	st.	2·81	st.	2·81
s.	3·48	m.	3·49	s.	3·48	m.	3·48
s.	3·77						
		s. st.	3·85	s. st.	3·87	s. st.	3·87
st.	3·88	s.	3·90				
s. s.	4·27	s. s.	4·30				
		s. s.	4·44	s.	4·45	1/2	4·45
dopp.	4·77	s.	4·78				
m.	4·83						
		m.	4·95	m. st.	4·97	m.	4·98
		s. s.	5·08	s.	5·11	s. s.	5·10
		s. s. s.	5·28	s. s. s.	5·20		
st.	5·39	m. st.	5·41	s. s.	5·37	1/2	5·37
		s.	5·52	s. s.	5·52	1/2	5·55
dopp.	5·56	m.	5·58				
		m. st.	5·70	st.	5·72	st.	5·75
		m.	5·79	m. st.	5·84	m.	5·84
s.	6·08						
		st.	6·19	st.	6·20	m.	6·21
diff.	6·30	diff.	6·32				
		m. st.	6·51	st.	6·52	m.	6·54
				s. s.	6·83	s. s.	6·84
s. st.	6·86	st.	6·86				
				s. s.	7·16	s. s.	7·18
s.	7·22						
				s. s.	7·44	1/2	7·42
m. st.	7·69	s. st.	7·71	st.	7·72	st.	7·76
		st.	8·10	st.	8·14	st.	8·10
st.	8·18	m. st.	8·22				
s.	8·32						
		m.	8·42	st.	8·49	st.	8·47
		s. st.	8·76	s. st.	8·81	s. st.	8·81
st.	8·87	s. st.	8·87				
				s.	9·31		
		s. st.	9·45	st.	9·52	s. st.	9·50
st.	9·57	s. st.	9·63				
				s.	9·69	1/2	
	10·31						
				st.	10·42		10·37
	10·53						
					10·96	1/2	

s. s. s. = angedeutet. s. s. = sehr schwach. s. = schwach. s. m. = schwach bis mittel. m. = mittel. m. st. = mittelstark. st. = stark. s. st. = sehr stark. 1/2 = nur auf einer Seite gefunden. dopp. = wahrscheinlich 2 nicht aufgelöste Linien. diff. = diffus.

Das Zinnamalgam bildet ein einfaches hexagonales Gitter mit dem Achsenverhältnis $\frac{c}{a} = 0{\cdot}94$ und der Seckseckseite $a = 3{\cdot}18$ ÅE. Nimmt man, wie hier vorweggenommen werden soll, an, dass die Kristalle etwa 12 Atome Zinn auf 1 Atom Quecksiber enthalten, so ergibt sich aus diesen Daten

$$\frac{\varrho}{n} = 7{\cdot}88.$$

Setzt man $n = 1$, so ist $\varrho = 7{\cdot}88$. Die aus der Dichte des tetragonalen Zinns und festen Quecksilbers berechnete mittlere Dichte ist 7.76. Da einerseits alle Fehler in a dreifach in die daraus berechnete Dichte eingehen, andrerseits aber auch anzunehmen ist, dass bei einem Übergang in ein neues Gitter die Volumina der Komponenten sich nicht einfach addieren, genügt die Übereinstimmung, um $n = 1$ anzunehmen. Die beobachteten Intensitäten (vgl. Tabelle 2) stimmen

Tabelle 2.
Gitterbestimmung des Zinnamalgams.

l	Flächen-indizes	Anzahl	Beobachtete Intensität	a
(2·53)	100		s.	
2·62	001	1	s.	3·13
2·81	100	3	st.	3·17
(3·48)	101		s.	
3·87	101	6	s. st.	3·16
(4·45)	110		s.	
4·97	110	3	m. st.	3·19
(5·11)	111		s.	
(5·20)	200		s. s. s.	
5·37	002	1	s. s.	3·16
(5·52)	102		s. s.	
5·72	111	6	st.	3·19
5·84	200	3	m. st.	3·19
6·20	102	6	st.	3·17
6·52	201	6	st.	3·17
(6·83)	112		s. s.	
(7·16)	120		s. s.	
(7·44)	202		s. s.	
7·72	112	6	st.	3·19
8·14	120	6	st.	3·21
8·49	202	6	st.	3·19
8·81	003 + 121	1 + 12	s. st.	3·16 3·19
(9·31)	122		s.	
9·52	103	6	st.	3·18
9·69	300	3	s.	3·21
10·42	301	6	st.	3·21
10·96	122	12	st.	3·21

ausgezeichnet mit der Zahl der zur Reflexion beitragenden Ebenen überein; der Strukturfaktor[1]) ist hier überall 1 und die Abhängigkeit von φ und der Indizesquadratsumme kann nicht verglichen werden. Denn da bei der Intensitätsschätzung die Grösse der strahlenden Fläche der Substanz wegen der dadurch entstehenden Linienverbreiterung eine grosse Rolle spielt, können immer nur Linien nicht zu verschiedener Ablenkung verglichen werden. In der Basisebene ist also jedes Atom von sechs anderen gleichmässig in der Entfernung $a = 3{\cdot}18$ ÅE umgeben; noch näher liegen die in der vertikalen Achse gelegenen Nachbarn: $c = 0{\cdot}94 \cdot 3{\cdot}18 = 2{\cdot}99$ ÅE.

Ausser den in Tabelle 1 angeführten Amalgamen wurden noch dazwischen liegende aufgenommen. Da die Zugehörigkeit der Linien zu den beiden Gittern und ihre normalen Intensitäten festgelegt waren, genügte es, diese Films mit den ausgemessenen direkt zu vergleichen. Es ergab sich Tabelle 3.

Tabelle 3.

% *Hg*	Tetragonales Gitter	Hexagonales Gitter
0	stark	—
1	"	—
2	"	angedeutet
5	mittel	mittelstark
6	schwach	stark
8	—	"
9	—	"
33	—	"

Hieraus erhellt das Folgende: Tetragonales Zinn löst weniger als 2% Quecksilber. Daraus, dass das tetragonale Gitter zwischen 6% und 8% Quecksilber verschwindet, kann man schliessen, dass das hexagonale Gitter ungefähr 12 Atome Zinn auf 1 Atom Quecksilber enthält.

Das Zustandsdiagramm des Zinnamalgams wäre also so zu ändern, dass bei Zimmertemperatur vom reinen Zinn ausgehend zunächst Zinnkristalle mit wachsendem Quecksilbergehalt bis zu etwas über 1% vorhanden wären. Von da an tritt neben dem tetragonalen Zinn eine zweite Kristallart auf; die Zinnkristalle verschwinden bei etwa 7—8% Quecksilbergehalt vollständig. Wie gross der Konzentrationsbereich ist, in dem die Amalgamkristalle als einzige Phase auftreten, mit anderen Worten, wie weit die Mischbarkeit der Komponenten in diesem Kristall geht, kann durch Röntgenanalyse nicht festgestellt

[1]) Vgl. v. Laue, Münchener Berichte 1912.

werden, weil die neu auftretende flüssige Phase keine Interferenzlinien gibt. Dass das Gebiet nicht gross sein kann, erhellt aus der Tatsache, dass schon das 17 %ige Amalgam sich mechanisch in eine feste und eine flüssige Phase trennen lässt. Durch die Aufnahme bei 33 % Quecksilbergehalt ist nachgewiesen, dass die zweite Kristallart wirklich direkt mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht steht. Wie die Trennungslinien der Phasengebiete für andere Temperaturen weiterzuführen sind, lässt sich nicht ohne weitere Untersuchungen entscheiden; wahrscheinlich wird das Zustandsdiagramm für hohe Zinnkonzentrationen ähnlich aussehen, wie das von Guertler für das Zinkamalgam angegebene (vgl. Fig. 6). Dann entspräche das hexagonale Gitter im Typus, wenn auch nicht in den genauen Dimensionen der Struktur des γ-Zinns.

Zinkamalgam.

Es ist bekannt, dass auch das Zink bei hohen Temperaturen in einer anderen Modifikation stabil ist, als bei Zimmertemperatur. Da die Schmelzkurve der Zink-Quecksilberlegierungen keinen Knick aufweist, suchte Guertler[1]) das Zustandsdiagramm in der hier wiedergegebenen Weise zu konstruieren (Fig. 6).

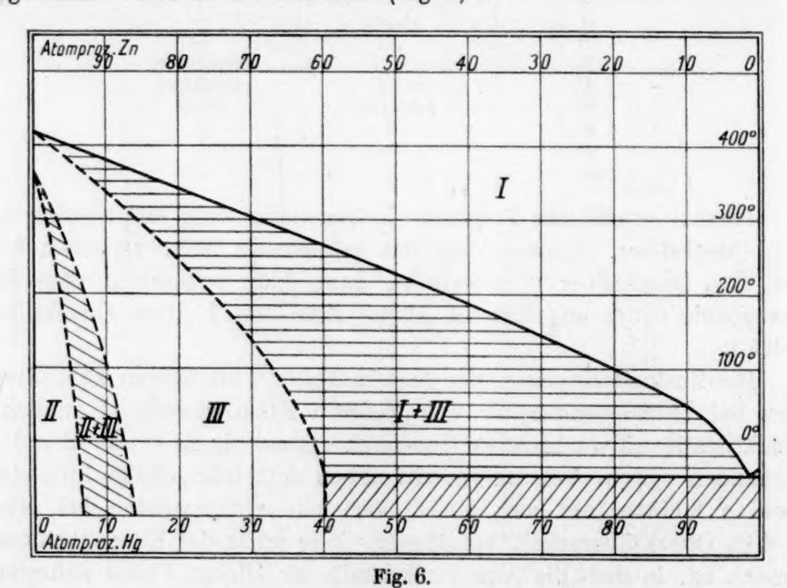


Fig. 6.
Zustandsdiagramm Zink-Quecksilber.
I = Schmelze; II = Feste Lösung von *Hg* in α-*Zn*; III = Feste Lösung von *Hg* in β-*Zn*

[1]) A. a. O.

Tabelle 4.
Linienabstände auf den Zink-Amalgamfilms.

0% *Hg*		10% *Hg*		20% *Hg*		35% *Hg*
Intensität	*l*	Intensität	*l*	Intensität	*l*	Intensität
		s. s.	2·56	m.	2·58	m.
m. st.	2·80					
		s. st.	2·85	s. st.	2.85	s. st.
s. s.	3·00					
st.	3·12	st.	3·12	s.	3·11	
		s.	3·27	s.	3·25	s.
				s.	3·32	s.
st.	3·34	st.	3·38	s.	3·37	
		st.	3·62	st.	3·63	s. st.
s. st.	3·71	s. st.	3·74	m.	3·74	
		s. ss.	3·98	s.	3·98	s. s.
s.	4·17	s. s.	4·20	s. s. s.	4·20	
		m.	4·43	m.	4·44	m.
st.	4·64	m. st.	4·67	s.	4·66	
		s.	4·99	m.	5·01	m.
m.	5·36	s.	5·36			
		m.	5·60	st.	5·61	s. st.
s. s. s.	5·82					
		s. st.	6·00	st. breit	5·95—99	st. breit
st.	6·02	st.	6·09	s. s.	6·12	
s.	6·21	s.	6.23	1/2	6·21	
s. s.	6·31					
m.	6·58	s. m.	6·60	s. s.	6·56	
		m.	6·81	m.	6·81	st.
st.	7·02					
		st.	7·05	m.	7·06	m.
s.	7·15					
		m.	7·27	m.	7·29	st.
st.	7·40	st.	7·44	s.	7·40	
				s. s.	7·59	
m.	7·68	s. s.	7·68	s. s.	7·70	
		s. s.	7·85	s. s.	7·89	s.
m. st.	8·09	m.	8·17			
m.	8·56					
		m. st.	8·84	st.	8·85	s. st.
				st.	9·16	s. st.
st.	9·33	st.	9·33			
s. st.	9·93	st.	9·92	m.	9·80	
		st.	10·60	st.	10·61	st.
st.	10·95	st.	10·92			

Es war zu prüfen, ob seine Vorstellung von der Existenz zweier verschiedener Kristalle bei Zimmertemperatur zutrifft. Fig. 7 (s. Tafel) zeigt die Aufnahmen verschiedener Zinkamalgame, und die gemessenen Abstände finden sich in Tabelle 4. Der Film des 35%igen Amalgams wurde nicht ausgemessen, sondern nur nach Identifikation der Linien ihre Intensitäten bestimmt; diese finden sich zum Vergleich in der letzten

Spalte der Tabelle. Die Berechnung des Zinkfilms ergab das von Hull[1]) angegebene hexagonale Gitter: $\frac{c}{a} = 1{\cdot}86$, $a = 2{\cdot}68$ ÅE, mit der Atomverteilung der sogenannten dichtesten Kugelpackung.

Aus den Ausmessungen des 20 $^0/_0$ igen Amalgams (siehe Tabelle 5) ergibt sich ebenfalls ein hexagonales Gitter mit $\frac{c}{a} = 2{\cdot}01$ und $a = 2{\cdot}70$ ÅE. Für ein Verhältnis von 3 : 1 der Zinkatome zu den Quecksilberatomen rechnet sich daraus

$$\frac{\varrho}{n} = 4{\cdot}77$$

aus den bekannten Dichten des Zinks: 7·15 und des festen Quecksilbers 14·28 ergibt sich die mittlere Dichte zu 9·56. Es ist also $n = 2$.

Tabelle 5.

Gitterbestimmung des Zinkamalgams.

l	Flächenindizes	Ber. Intensität	Beob. Intensität	a
(2·58)	002		m.	
2·85	002	2·0	s. st.	2·69
(3·25)	101		s.	
3·32	100	1·5	s.	2·69
3·63	101	9·0	s. st.	2·70
(3·98)	102		s. s.	
4·44	102	3·0	m.	2·70
5·01	103		m.	
5·61	103	9·0	s. st.	2·70
5·95 — 5·99	004 + 100	2·0 + 6·0	st., breit	2·69 2·70
(6·21)	112		½ s.	
6·81	112	12·0	st.	2·70
7·06	200	1·5	m.	2·71
7·29	201	9·0	st.	2·70
(7·59)	105 203		s. s.	
(7·70)	114		s. s.	
7·89	202	3·0	s.	2·71
8·85	105 + 203	9·0 + 9·0	s. st.	2·70 2·71
9·16	114	12·0	s. st.	2·71
10·61	120	3·0	st.	2·68

Die Intensitätsverteilung ist die der dichtesten Kugelpackung, also Basis in (000) und ($^1/_3$, $^2/_3$, $^1/_2$); denn die für diesen Fall berechneten Inten-

[1]) Vgl. Fussnote 1, S. 187.

sitäten stimmen gut mit den beobachteten überein. Als berechnete Intensität ist angegeben

$$n \Sigma e^{2\pi i(ph+qk+rl)},$$

wo n die Anzahl der reflektierenden Flächen, pqr die Koordinaten der Atomschwerpunkte und hkl die Ebenenindizes angibt. Es genügt, hier statt der Intensität die Amplitude anzugeben, weil es sich nicht um genaue Intensitätsmessungen, sondern um ein Parallelgehen von berechneter und beobachteter Intensität handelt.

Da die Komponenten nicht mit völlig ungeänderter Dichte in den neuen Kristall eingehen werden, lässt sich aus der Übereinstimmung der oben genannten Dichtewerte nicht mit Sicherheit auf die genaue Zusammensetzung des Kristalls schliessen. Nimmt man aber an, dass die Zusammensetzung **3 : 1** richtig ist, so lässt sich aus Tabelle 6 schliessen, dass das gewöhnliche Zink nur wenig Quecksilber lösen kann. Denn bei dem Verhältnis 3 : 1 ist für das 10%ige Amalgam die Amalgamkristallkonzentration 40%, wenn nur wenig Quecksilber im Zink gelöst ist. Wenn man dann das relative Reflexionsvermögen von Zink und Quecksilber den Ordnungszahlen ungefähr entsprechend 1 : 3 setzt, so gibt das für die beiden Gitter das Intensitätsverhältnis 1 : 1, wie Tabelle 6 auch angibt. Nimmt man dagegen an, es seien 5% Quecksilber im Zink löslich, so müsste das Reflexionsbild des Zinkgitters etwa doppelt so stark sein, wie das des Amalgamgitters.

Tabelle 6.

% *Hg*	Zinkgitter	Amalgamgitter
0	stark	—
10	mittel	mittel
20	schwach	stark
35	—	stark

Es ergibt sich also, dass das von **Guertler** gezeichnete Zustandsdiagramm im Prinzip richtig ist. Wahrscheinlich muss das Einphasengebiet des gewöhnlichen Zinks noch schmäler sein, das Mischgebiet der beiden festen Phasen erstreckt sich bis etwa 25% Quecksilber. Ob der Beginn der flüssigen Phase richtig angegeben ist, lässt sich wiederum nicht feststellen.

Cadmiumamalgam.

Die Cadmiumamalgame sind etwas besser bekannt, als die übrigen festen Amalgame, da sie wegen ihrer Verwendung zu Normalelementen

von allgemeinerem Interesse sind. Die Zusammenfassung der bisherigen Untersuchungen gibt das von Guertler[1]) entworfene Zustandsdiagramm (Fig. 8).

Puschin[2]) hatte gefunden, dass von 0—27% Quecksilberzusatz der Regulus sechseckige Polygone zeigt; bei 27% aber sehr rasch die Polygone durch sechsstrahlige Sterne ersetzt werden. Das Koexistenzgebiet dieser beiden Phasen ist bei Zimmertemperatur gut bekannt, und es war daher anzunehmen, dass bis etwa 27% das reine Cadmium, von etwa 35% ab ein andrer ebenfalls hexagonaler Kristall

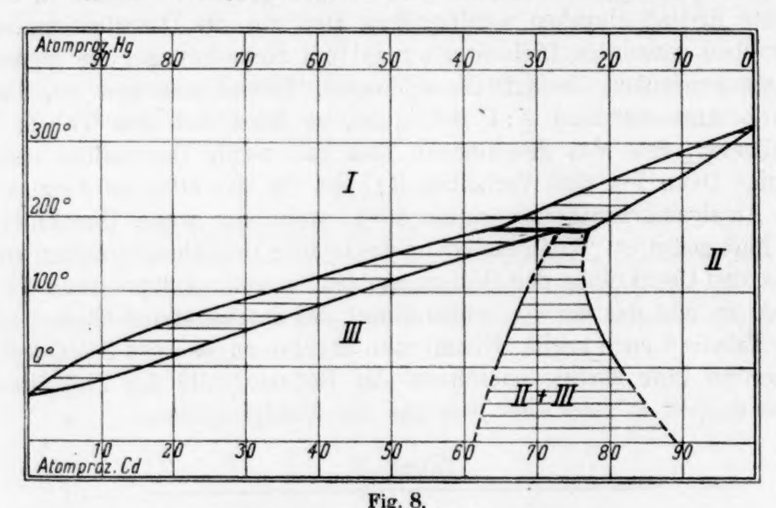


Fig. 8.
Zustandsdiagramm Cadmium-Quecksilber.
I = Schmelze; II = Feste Lösung von *Hg* in *Cd*; III = Feste Lösung von *Cd* in *Hg*

vorhanden ist. Die Existenz zweier verschiedener Kristallarten und die angegebenen Grenzen sind durch die Röntgenaufnahmen bestätigt worden (vgl. Fig. 9, s. Tafel). Tabelle 7 zeigt, dass das 18%ige und das 37%ige Amalgam kein gemeinsames Gitter enthalten. Für die Struktur des Cadmium wurden die Angaben von Hull[3]) bestätigt: Es bildet ein hexagonales Gitter mit dem Achsenverhältnis $\frac{c}{a} = 1{\cdot}39$ und $a = 2{\cdot}98$ ÅE und enthält 2 Atome im Elementarbereich mit den Lagen (000) und ($^1/_3$, $^2/_3$, $^1/_2$). Aus der bekannten Dichte 8·60 und dem Atomgewicht 112·4 ergibt sich $a = 2{\cdot}98$ ÅE, also beste Übereinstimmung.

[1]) A. a. O.
[2]) A. a. O.
[3]) Siehe Anm. 1, S. 187.

Tabelle 7.

Linienabstände auf den Cadmium-Amalgam-Films.

0% *Hg*		18% *Hg*		37% *Hg*		50% *Hg*	
Intensität	*l*	Intensität	*l*	Intensität	*l*	Intensität	*l*
		s.	2·48				
				s.	2·53	s.	2·50
s.	2·70						
s. s.	2·76	st.	2·75				
				s. st.	2·81	s. st.	2·78
		s.	2·90				
m.	3·00	m	3·05	s.	3·04	s. s.	3·01
s. st.	3·32	s. st.	3·33	st.	3·36	m. st.	3·34
		s.	3·61	s. s.	3·58		
s. s.	3·71	s. s.	3·71				
				st.	4·01	st.	3·98
m.	4·13	m.	4·13				
s.	4·74	s.	4·70				
				m. s.	4·79	m.	4·76
s. s.	4·81	s. s.	4·85				
		s. s.	5·09				
st.	5·26	st.	5·27				
				st.	5·35	s. st.	5·32
m. st.	5·37	m. st.	5·42				
s. s.	5·49	s. s.	5·51	s.	5·52	s. s.	5·53
diff.	5·74	m.	5·69	s.	5·64	½	5·67
		s.	5·83	m.	5·83	st.	5·79
		½	5·89	s.	5·89		
						s.	6·12
st.	6·17	st.	6·20				
s. s.	6·30	s.	6·36	m. st.	6·36	m. st.	6·37
st.	6·50	st.	6·53				
m.	6·64	m.	6·61	m. st.	6·64	st.	6·60
				m. st.	6·96	st.	6·92
m.	7·05	m.	7·10				
				m. st.	7·15	m. st.	7·15
m.	7·27	m. s.	7·27				
				?	7·32	?	7·32
m.	7·39	m. s.	7·40				
				?	7·59		
st.	7·98	st.	8·01				
st.	8·29	st.	8·26				
st.	8·39	st.	8·38				
				st.	8·48	st.	8·43
				m. st.	8·66	m. st.	8·65
m.	8·93	m. s.	9·04	m. s.	8·94	m.	8·86
s. st.	9·12	s. st.	9·22				
m.	9·25						
m.	9·46			s. st.	9·45	st.	9·43
m.	9·68	m. st.	9·79		9·75	m.	9·57
					10·07		10·00
		m.	10·38				
							10·50
	10·76	st.	10·83				

Bleiamalgam.

Wenn auch der Quecksilbergehalt im Cadmiumkristall zwischen 0 und 18% und im Amalgamkristall zwischen 37 und 50% variiert, war eine Gitteraufweiterung nicht mit Sicherheit aufzuweisen; es gehen eben Cadmium und Quecksilber mit sehr ähnlichen Atomvolumina in das Gitter ein. Anders verhält sich das Bleiamalgam. Es zeigte sich, dass 20% Quecksilber sich noch im Bleigitter lösen können und hier eine Kontraktion um 1·6% hervorrufen. Das ist genau der Wert, der sich aus der mittleren Dichte von Blei und Quecksilber ergibt. Fig. 10 (s. Tafel) zeigt die Aufnahmen bei 0 und 20% Quecksilbergehalt.

Zusammenfassung.

Es wurden die Amalgame von Zinn, Zink, Cadmium und Blei nach der Pulvermethode mit Röntgenstrahlen auf ihre Kristallstruktur untersucht.

Bei den Zinn-, Zink- und Cadmiumamalgamen wurde nach Kristallen gesucht, die nicht aus den Gittern bestehen, die Zinn, Zink und Cadmium bei gewöhnlicher Temperatur bilden; es wurde in jeder dieser Legierungsreihen eine zweite Kristallart nachgewiesen.

In der Reihe der Bleiamalgame wurde zwischen 0 und 20 Atomprozent Quecksilbergehalt eine Gitterverengerung des flächenzentrierten Bleigitters um 0·08 Å festgestellt.

Die Arbeit wurde in der Zeit von März 1922 bis Mai 1923 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Für Rat und Hilfe besonders in experimenteller Hinsicht bin ich Herrn Dr. Simon zu grossem Danke verpflichtet, und es ist mir eine Freude, diesem Danke hier Ausdruck geben zu können.

Versuche über die Dialysegeschwindigkeit verschiedener organischer und anorganischer Substanzen und die Beeinflussung derselben durch Säuren und Basen.

Von

Yukiyasu Terada.

(Nagoya, Japan.)

(Aus dem Institut für animalische Physiologie, Theodor Stern-Haus, Frankfurt a. M.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 2. 24.)

Seitdem Graham[1]) gezeigt hat, dass man in der Diffusion durch eine Membran hindurch ein ausgezeichnetes Mittel besitzt, Kolloide von nicht kolloidalen Substanzen zu trennen, ist die Dialyse als chemische Methode sehr oft angewandt worden; sie ist aber nur sehr wenig selbst Gegenstand der Untersuchung gewesen. Die wenigen Untersuchungen, welche ich hierüber in der Literatur habe finden können, stammen in der Mehrzahl von Physiologen, für welche naturgemäss die Durchlässigkeitsverhältnisse von Membranen und deren Veränderungen ein grösseres Interesse besitzen wie für die Chemiker und Physiker.

Schon über die Gründe, warum die verschiedenen Membranen für verschiedene Substanzen eine verschiedene Durchlässigkeit besitzen, gehen die Ansichten auseinander. Es überwiegt die zuerst von L'Hermite[2]) aufgestellte Ansicht, dass eine Substanz von einer Membran in um so höherem Masse durchgelassen wird, je besser sie in der Membransubstanz löslich ist oder sie netzt. Tammann[3]) hat diese Ansicht durch

---

[1]) Phil. Trans. **151**, 183 (1861).

[2]) Ann. de Chem. et de Phys. **43**, 420 (1855).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 481 (1897).

Bestimmung der Teilungskoeffizienten (Methylalkohol—Schweineblase—Äther und Methylalkohol—Kautschuk—Äther) bestätigt. Flusin[1]) ist allerdings der Meinung, dass es nicht auf die absolute Löslichkeit, sondern auf die Geschwindigkeit ankommt, mit der sich die diffundierende Substanz in der Membran löst. Dialyseversuche mit Farbstoffen führten Bethe[2]) ebenfalls zu der Ansicht, dass die Diffusion um so schneller erfolgt, je stärker sich der Farbstoff in der Membran anreichert. Da die Farbstoffadsorption sich bei ein und demselben Farbstoff mit der Azidität der Lösung ändert, so wird die Diffusion je nach dem, ob es sich um basische oder saure Farbstoffe handelt, in erheblichem Masse durch Säurezusatz verlangsamt oder beschleunigt — umgekehrt bei Alkalizusatz.

Andererseits hat Girard[3]) die Verschiedenheit der Dialysegeschwindigkeit und besonders ihre Änderung bei Zusatz von Säuren oder Basen oder anderen aufladenden Substanzen in Anlehnung an die Versuche von Perrin auf Membranpotentiale bezogen. Er hat sogar, in nicht recht verständlicher Weise, die fast vollständige Undurchlässigkeit tierischer und pflanzlicher Membranen für viele Salze durch Potentialunterschiede innerhalb und ausserhalb der Zellen erklären wollen[4]). Seine Modellversuche, welche z. B. für $MgCl_2$ sehr grosse Unterschiede in der diffundierenden Menge bei verschiedener Reaktion beweisen sollen, sind leider so ungenügend beschrieben, dass sie nicht nachkontrolliert werden können. Hierauf hat bereits Toni Hamburger[5]) in einer kritisch-experimentellen Studie hingewiesen, in der sie die weitgehenden Schlussfolgerungen Girards im wesentlichen ablehnt, kleine, aber nicht immer der Theorie entsprechende Einflüsse der Membranaufladung jedoch auch findet. Sie lehnt aber auch die L'Hermitesche Hypothese ab, da besonders bei Farbstoffen die Diffusibilität nicht immer mit der Adsorbierbarkeit parallel ginge.

Alle diese Untersuchungen berücksichtigen, bis auf die von Bethe, zu wenig die zeitlichen Verhältnisse, welche bei der quantitativen Analyse dieser Vorgänge eine grosse Rolle spielen; sie versäumen es aber auch, einige Tatsachen der freien Hydrodiffusion zu diskutieren, an denen man nicht achtlos vorübergehen darf. So hat Arrhenius[6]) gezeigt, dass z. B. die Diffusion von HCl durch Zusatz von Salzen wesentlich beschleunigt, die von Essigsäure und Ammoniak dagegen verlangsamt wird. Da vermutlich Salze im umgekehrten Sinne beeinflusst werden, so könnten sich möglicherweise hierdurch manche Befunde von Girard und T. Hamburger erklären lassen.

Auf den Rat von Herrn Professor Bethe habe ich mich bemüht, durch möglichst genaue Vergleichsversuche festzustellen, ob und in welchem Masse sich die Vorgänge bei der Diffusion durch eine Membran von der freien Diffusion unterscheiden. Als Membran wurde dabei Pergament gewählt, weil dasselbe in ziemlich gleichartiger Qualität zu beschaffen ist, seine Quellbarkeit in Wasser durch Zusätze wenig verändert wird und viele Versuche an derselben Membran

---

1) Compt. rend. **126**, 1997 (1898) und **131**, 1308 (1900).
2) Biochem. Zeitschr. **127**, 18 (1922).
3) Compt. rend. **148**, 1047 (1909) und **150**, 1446 (1910).
4) Compt. rend. soc. de Biologie **74**, 520 (1913) und **76**, 532 (1914).
5) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 385 (1917).
6) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 51 (1892).

zulässt. Andererseits zeigen Pergamentmembranen sehr deutliche kapillarelektrische Erscheinungen [entgegengesetzte Konzentrationsänderungen zu beiden Seiten einer solchen Membran beim Durchleiten eines elektrischen Stromes [1]), und starkes und leicht durch Ionen beeinflussbares Adsorptionsvermögen, obwohl sie im Gegensatz zu tierischen Häuten, Gelatinefolien usw. nicht vollkommen umladbar sind [2])]. Um die Membranqualitäten möglichst rein zum Vorschein kommen zu lassen und es zu verhindern, dass die freie Diffusion den Diffusionsvorgang in den kapillären Räumen der Membran teilweise überdeckte, musste auf dauernde Durchmischung der Flüssigkeit zu beiden Seiten der Membran Bedacht genommen werden.

Methodik.

Als Pergamentmembran dienten die Diffusionshülsen von Schleicher & Schüll, Düren i. W., Nr. 579. Nach längerem Aufweichen in Wasser werden 16—20 mm lange, eben hineinpassende Glasröhren in das offene Ende hereingepresst und durch festes Umwickeln abgedichtet. (Zweckmässig ist es, die Dichtung durch Paraffinieren nach vorhergehendem Trocknen noch vollständiger zu machen). Verschluss mit durchbohrtem Gummistopfen und Glasstäbchen, wobei durch sanften Druck auf die Hülse Überdruck im Inneren vermieden werden soll. Die Hülsen wurden mit 20 ccm destilliertem Wasser gefüllt, die sie in der Regel bequem fassen. Die zur Untersuchung gelangende Lösung (meist 400 ccm) kommt in Glasstöpselflaschen von etwa 600 ccm Inhalt. In jede Flasche kommt eine Hülse.

Die Flaschen (meist 4) wurden entweder auf einer vertikal stehenden Scheibe befestigt, die durch einen Wassermotor in langsame Rotation (ungefähr 2 Umdrehungen in der Minute) versetzt werden konnte, oder in eine Schüttelmaschine gestellt, die 70 bis 90 mal in der Minute eine Horizontalbewegung von 3·5 cm machte. Trotz der langsameren Bewegung bewirkte die erste Methode wohl die bessere Durchmischung, da die Luftblase im Inneren der Hülse auf- und absteigt. Die Art der Durchmischung musste besonders hervorgehoben werden, da sie für die Gleichmässigkeit der Resultate von Wichtigkeit ist. So traten z. B. in einem Versuch mit $\frac{NaCl}{20}$ (bei gleicher Hülse) in einer Stunde bei 3 Umdrehungen der Drehscheibe pro Minute 26·0 % hindurch, bei 2 Umdrehungen nur 24 % und ohne Bewegung nur 21 % (in einem entsprechenden Versuch mit HCl waren die Zahlen 42, 40 und 35 %). Da der Gang der Motoren nicht ganz gleichmässig war, so zeigen Versuche, welche gleichzeitig angestellt sind, oft eine bessere Übereinstimmung als solche, die bei sonst gleichen Bedingungen nacheinander gemacht wurden. Die am meisten benutzte Drehscheibe stand in einem Kellerraum von ziemlich gleichmässiger Temperatur (15—19° C.). Innerhalb der Zeit eines Versuches

---

[1]) Bethe und Toropoff, Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 686 (1914) und **89**, 597 (1915).

[2]) Auch die von mir benutzten Pergamenthülsen zeigten bei Anwendung von Neutralsalzen in dem Bethe-Toropoffschen Apparat sehr deutlich den Vorgang der „Neutralitätsstörung“.

schwankte die Temperatur um nie mehr als 0·5°. Die Schüttelmaschine war in einem Thermostaten untergebracht, dessen Temperatur mit einer Konstanz von etwa 0·5° von etwa 15—50° reguliert werden konnte.

In der Regel wurde aus jeder Hülse nach 1, 3, 5 und 24 Stunden, je 1 oder 2 ccm des Inhalts entnommen und analysiert. Es erschien zwar wünschenswert, die Analyse auf alle in Betracht kommenden Ionen auszudehnen, da es nach den Diffusionsversuchen von Bruni und Vanzetti[1] und den kapillarelektrischen Untersuchungen von Bethe und Toropoff[2] auch bei Lösungen, welche z. B. nur ein Salz enthalten, durchaus nicht ausgeschlossen ist, dass beide Ionen desselben sich unter Beteiligung der Ionen des Wassers teilweise voneinander trennen. Dies war aber nur in den wenigen Fällen durchzuführen, wo für beide Ionen genügend empfindliche Methoden zur Verfügung stehen[3]. Chlor wurde meist nach Volhard, wenn angängig auch nach Mohr titriert. Glykokoll, Pyridin und andere Aminoverbindungen wurden im Mikrokjeldahl bestimmt, Oxalsäure, Harnsäure und Salicylsäure durch Titration mit Permanganat, Essigsäure und NH_3 wurden bei Gegenwart von fixen Alkalien oder Säuren nach Zusatz von H_2SO_4 oder $NaOH$ überdestilliert und dann titriert. Alle Titrationen wurden mit der Mikrobürette ausgeführt. Einige Einzelheiten sind unten bei den Versuchen angegeben.

Bei der Berechnung der Resultate wurde die Konzentration des Dialysats in Prozenten der Aussenlösung ausgedrückt[4], wobei meist für die Aussenlösung die Konzentration bei vollkommenem Ausgleich eingesetzt wurde.

Zu Vergleichsversuchen wurden Hülsen von möglichst gleicher Durchlässigkeit ausgewählt. Die Prüfung der Durchlässigkeit wurde fast immer mit $\frac{n}{20}\,NH_4Cl$ vorgenommen. Da es auch unter einer grossen Zahl von Hülsen schwer fällt, solche von gleicher Durchlässigkeit zu finden, so wurden immer Gruppen von vier einander ähnlichen ausgewählt und die Unterschiede bei der Prozentberechnung in Rücksicht gezogen. Dass dies keine grossen Fehler gibt, haben Vergleichsversuche mit verschiedenen Substanzen an denselben Hülsen unter wechselnder Beschickung der Einzelhülsen ergeben (nur bei Umrechnung der Resultate von Hülsen sehr verschiedener Durchlässigkeit ergeben sich stärkere Fehler).

Vorversuche.

1. Prüfung auf Konstanz der Durchlässigkeit.

Aus einer grossen Zahl von Hülsen wurden solche von annähernd gleicher Durchlässigkeit für Salmiak ausgewählt[5]. Dieselben wurden mehrere Tage nacheinander auf

---

[1] Bruni und Vanzetti, Atti real. acad. dei Lincei. Cl. fis. mat. **15**, 705 (1906) und Kolloidzeitschr. **9**, 54 (1911).

[2] A. a. O.

[3] Dort, wo ich beide Ionen in einigen Fällen bestimmt habe (NH_4Cl usw.) blieben die Unterschiede innerhalb der Fehlergrenzen. Dagegen schien hier wie auch bei der Dialyse von Natriumacetat die Untersuchung mit der Gaskette Trennung von Säure und Base anzuzeigen.

[4] Den Fehler dieser Prozentangaben schätze ich zu $\pm 1\%$; in manchen Fällen mag er 2% erreichen.

[5] Siehe auch Abderhalden, E. Die Abderhaldensche Reaktion. Berlin 1922. S. 211.

ihre Durchlässigkeit geprüft und diese fast immer genau gleich gefunden. Nachdem sie dann inzwischen für verschiedenartige Diffusionsversuche benutzt waren, wurden sie aufs neue auf ihre Durchlässigkeit für Salmiak untersucht. Ihre Durchlässigkeit war fast immer unverändert, auch wenn starke Säuren oder Basen in höherer Konzentration als sie in der Regel bei den Versuchen Anwendung fanden, eingewirkt hatten. Ein Beispiel gibt die Tabelle 1.

Tabelle 1.

Prüfung von drei Dialysierhülsen Nr. 1, 2, 3 mit $^1/_{20}$ norm. Salmiak 400 ccm aussen und 20 ccm aq. dest. innen bei 20° C. geschüttelt. Verbrauch von $^1/_{20}$ norm. $AgNO_3$ für 1 ccm Hülseninhalt nach 1 Stunde.

Hülse Nr.	Versuch A	Versuch B	Versuch C	Versuch D
1	0·48	0·49	0·48	0·48
2	0·46	0·47	0·46	0·47
3	0·46	0·47	0·46	0·46

A und B am selben Tag, C 8 Tage später, D nach eintägiger Behandlung mit $^1/_{10}$ norm. HCl (2) und $^1/_{10}$ norm $NaOH$ (3) und darauf folgendem, zweistündigem Waschen mit aq. dest.

Die Durchlässigkeit ein und derselben Hülse ist also als konstant anzusehen.

Wurde dieselbe Hülsenserie, wie das meist geschah, für längere Versuchsreihen benutzt, so wurde immer hin und wieder (meist in Abständen von 8 Tagen) eine Prüfung mit Salmiak vorgenommen. Zwischen den einzelnen Versuchen wurden die Hülsen natürlich gut gewaschen (meist 2 Tage) bis sich im Waschwasser qualitativ keine Spuren der zuletzt angewandten Substanz mehr nachweisen liessen.

2. Prüfung des Einflusses der Füllung auf die Geschwindigkeit des Konzentrationsausgleichs.

Es war vorauszusehen, dass bei gleichbleibender Oberfläche der Hülse der Konzentrationsausgleich um so schneller erfolgen würde, je geringer die Menge des Inhalts ist. Die Versuche haben dies bestätigt und werden in einer späteren Arbeit genauer analysiert. Kleine Änderungen des Hülseninhalts haben aber nur einen geringen Einfluss; ausserdem ist der Fehler bei allen Vergleichsversuchen, wo zu bestimmten Zeiten je 1 ccm entnommen wurde, immer der gleiche. Die Resultate der Versuche mit verschiedenen Substanzen können also untereinander verglichen werden.

3. Prüfung des Einflusses des osmotischen Drucks.

Bei der meist zur Anwendung gelangenden Konzentration von $\frac{n}{20}$-Lösungen waren bei der relativ grossen Durchlässigkeit für die meisten der untersuchten Substanzen grössere Wasserverschiebungen nicht zu erwarten. Ich habe bei einer grösseren Anzahl von Experimenten den Umfang der Wasserverschiebung zu bestimmen versucht, indem ich die Menge des Hülseninhalts nach verschieden langen Zeiten gemessen habe. Meist

war, wenn inzwischen keine Entnahme stattgefunden hatte, eine Abnahme der eingefüllten Flüssigkeitsmenge (20 ccm) kaum festzustellen; in einigen Fällen betrug sie aber nach mehreren Stunden 0·5—1 ccm. Wegen der Ungenauigkeit dieses Verfahrens wurden genauere Messungen angestellt, indem die mit einem horizontalen, graduierten Rohr versehene Hülse einschliesslich des Rohrs mit Wasser gefüllt und unter Verzicht auf die Schüttelung in ein Gefäss mit $\frac{NaCl}{20}$ gestellt wurde. Die Volumabnahme betrug in den ersten 5 Stunden pro Stunde im Durchschnitt 0·1 ccm. In anderen Versuchen wurde wie sonst verfahren und die Verminderung des Hülseninhalts durch Wägen der ganzen Hülsen mit Inhalt nach verschiedenen Dialysezeiten festzustellen versucht. Diese Versuche gaben schwankende Resultate, sodass auf ihre Mitteilung verzichtet wird. Jedenfalls sind die Volumänderungen auch nach diesen Versuchen sehr gering.

4. Einfluss der Temperatur.

Über diesen soll in einer späteren Arbeit genauer berichtet werden. Die hier angeführten Versuche sind mit wenigen Ausnahmen bei 15—17° C. ausgeführt. Da in diesem Bereich der Einfluss der Temperatur nicht sehr gross ist, so entsteht gegenüber anderen Mängeln der Methode kein wesentlicher Fehler, wenn der Temperatureinfluss unberücksichtigt bleibt. In der Regel wurden nur Resultate untereinander verglichen, die möglichst im selben Versuch oder doch bei gleicher Temperatur erhalten waren.

Hauptversuche.

1. Vergleich der Dialysegeschwindigkeit verschiedener Substanzen mit der von *NaCl*.

Wenn in der trennenden Membran neben den Kräften der Hydrodiffusion keine anderen Kräfte wirksam wären, so wäre eine gewisse Parallelität zwischen den in der Zeiteinheit durch die Membran tretenden Substanzmengen, bezogen auf eine Vergleichssubstanz (*NaCl*), und dem Verhältnis ihrer Diffusionskoeffizienten (D) zu erwarten. Wenn wir also die Menge des Dialysats in Prozenten der Aussenlösung (nach 1 Stunde) bei *NaCl* als L_{NaCl} und bei der untersuchten Substanz als L_S bezeichnen, so sollte die Reihenfolge der Quotienten $\frac{L_S \cdot 100}{L_{NaCl}}$ wohl dieselbe sein, wie die der Quotienten $\frac{D_S \cdot 100}{D_{NaCl}}$. Eine solche Zusammenstellung ist in der Tabelle 2 beigegeben. In derselben ist als weiterer Vergleichswert die mittlere Geschwindigkeit bei der Dialyse bis zur Erreichung von 50 % des Konzentrationsausgleichs hinzugesetzt. Die „Halbwertszeiten" wurden so erhalten, dass die experimentell gewonnenen Zahlen des Dialysats als Ordinaten zu den Zeiten als Abszissen aufgetragen wurden. Der Zeitwert für *NaCl* dividiert durch den Zeitwert der untersuchten Substanz gibt dann das Verhältnis der mittleren Geschwindigkeit.

Tabelle 2. Vergleich der Dialysegeschwindigkeiten verschiedener Konzentration mit der von $NaCl$.

1	2	3	4	5	6	7	8	
Nr.	Substanz	$\frac{L_s \cdot 100}{L_{NaCl}}$	$\frac{M_s \cdot 100}{M_{NaCl}}$	$\frac{D_s \cdot 100}{D_{NaCl}}$	D_s	Autor	Zahl der Versuche bei 3	bei 4
1	Thiokarmin-*Na*	0·96	0·77	(22·8)	(0·26)	berechnet	1	1
2	$MgCl_2$	46	68	(45·6)	(0·52)	aus $MgSO_4$ taxiert	2	1
3	Salicylsäure	53	38	(43)	(0·56)	berechnet	1	1
4	*Na*-Oxalat	55	51	(65)	0·74	Scheffer[1]	3	3
5	Pikrinsäure	63	52	(38)	(0·435)	berechnet	1	1
6	Strychnin-Nitrat	65	51	(35)	(0·40)	taxiert	1	1
7	Pyridin-*Cl*	68	28·5	(70)	(0·80)	taxiert	1	1
8	Glykokoll	70	33	(67)	(0·76)	berechnet	1	—
9	NH_4-Oxalat	73	62	—	—	—	1	2
10	Pyridin-*OH*	77	38·3	(67·5)	(0·77)	berechnet	1	—
11	Anilin-*Cl*	80	64	(61·5)	(0·70)	taxiert	2	1
12	NH_4-Acetat	86	62	—	—	—	5	5
13	Anilin-*OH*	87	72	(60)	(0·685)	berechnet	1	1
14	$CaCl_2$	91	88	78	0·89	Scheffer	1	1
15	CH_3COOH	92	87	78·5	0·895	Oeholm[2]	4	3
16	*Na*-Acetat	98	54	69	0·79	Scheffer	2	1
17	H_2SO_4	99	93·5	118	{1·39 1·30	Scheffer Thovert	1	1
18	$NaCl$	100	100	100	1·139	Oeholm	8	5
19	Oxalsäure	101	102	73	0·88	Scheffer	5	3
20	Strychnin-*OH*	102	77	(31·5)	(0·36)	berechnet	1	1
21	KCl	106	111	124	1·409	Oeholm	1	1
22	Harnsäure	119	123	(45)	(0·51)	berechnet	1	1
23	Guanidin-*Cl*	124	76	(77)	(0·88)	taxiert	1	1
24	$NaOH$	149	143	122	1·386	Oeholm	5	3
25	NH_4-*Cl*	158	168	116	1·32	Scheffer	3	4
26	Guanidin-*OH*	161	119	(75)	(0·86)	berechnet	1	1
27	HNO_3	168	179	194	2·21	Scheffer	1	1
28	HCl	171	204	197	2·251	Oeholm	4	4
29	NH_3	174	186	143	1·63	Oeholm	8	4

[1] Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 788 (1882) und Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 390 (1888).

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 332 (1905).

Bei der Berechnung des ersten Quotienten wurden nach Möglichkeit Zahlen aus Versuchen benutzt, in denen gleichzeitig auch ein *NaCl*-Wert bestimmt war. Sonst wurden Versuche herangezogen, bei denen ein Vergleichs-*NaCl*-Wert bei gleicher Hülsendurchlässigkeit und gleicher Temperatur vorlag. In einigen Fällen musste auf gleiche Durchlässigkeit und gleiche Temperatur reduziert werden. Wo es sich um Mittelwerte aus mehreren Versuchen handelt, ist die Zahl der Versuche angegeben. Für die Berechnung des zweiten Quotienten wurden, wenn vorhanden, Angaben der Literatur herangezogen und nach der Nernstschen[1] Formel auf gleiche Temperatur (18°) umgerechnet. Wo Angaben fehlten, wurde der Diffusionskoeffizient nach der Exner-Eulerschen[2] Formel $\left(D = \frac{K}{\sqrt{M}}\right)$ annäherungsweise berechnet. Als K wurde der Öholmsche[3] Mittelwert (7) auf 18° umgerechnet (6·6) benutzt.

Die Tabelle zeigt zwar im allgemeinen eine gewisse Parallelität und man kann sagen, dass die meisten Substanzen, die einen sehr hohen Diffusionskoeffizienten haben, auch schnell dialysieren und umgekehrt. An einigen Stellen sind aber recht erhebliche Unstimmigkeiten zu verzeichnen, so beim Ammoniak, dem Ammoniumchlorid, dem Guanidin, der Oxalsäure und Pikrinsäure, ganz besonders aber bei der Harnsäure, dem Strychnin und dem Thiokarmin. Wenn diese Gegenüberstellung auch keine bindenden Schlüsse zulässt, so lässt sie doch zweierlei wahrscheinlich erscheinen, 1. dass die Hydrodiffusion bei der Dialyse eine wesentliche Rolle spielt, dass aber 2. neben ihr noch andere treibende oder hindernde Kräfte vorhanden sind.

2. Einfluss der Reaktion auf die Dialysegeschwindigkeit.

Über den Einfluss des *pH* auf die Dialysegeschwindigkeit liegen bereits einige Untersuchungen vor (siehe S. 200), von denen die von Bethe an den gleichen Pergamenthülsen aber nur mit Farbstoffen angestellt sind. Ich habe solche Versuche auch mit zahlreichen anderen Substanzen ausgeführt, aus denen fast immer ein deutlicher Einfluss der Reaktion zu erkennen ist (Tabelle 3a und b). Die Deutung im Sinne kapillarelektrischer Kräfte, wie sie besonders von Girard bevorzugt wird, ist aber nicht von vornherein gegeben. Fügt man z. B. zu einer Lösung von Guanidinchlorid oder Strychninnitrat Alkali zu, so wird die Dialysegeschwindigkeit wesentlich beschleunigt. Dies

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 625 (1888). Die allgemeinere von Öholm [Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 330 (1905)] angegebene Form der Gleichung ist auch nur für 18° gültig, wenigstens mit den angeführten α-Werten.

[2]) Wied. Ann. **63**, 273 (1897).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 378 (1910).

braucht aber nicht auf einer Veränderung der Membranladung zu beruhen, sondern könnte darauf zurückgeführt werden, dass die ganz oder zum Teil freigemachte Base schneller diffundiert. Umgekehrt könnte sich die schnellere Dialyse z. B. von Oxalsäure gegenüber oxalsauren Salzen aus dem tatsächlich höheren Diffusionskoeffizienten der Oxalsäure erklären lassen. (Allerdings ist in manchen Fällen der Unterschied in der Dialysegeschwindigkeit so gross, dass kaum ein entsprechender Unterschied in den Diffusionskoeffizienten angenommen werden kann. Auffallen muss auch, dass bei den Strychninversuchen die freie Base, bei den Harnsäureversuchen die freie Säure schneller dialysiert als das zugehörige Salz, obwohl dieses leichter löslich ist). Beweisender würde schon der aber durchaus nicht immer zu erhebende Befund sein, dass Zusatz von Säuren zu den Salzen mit schwer beweglichem oder schwachem Kation dieses noch weiter verlangsamt, und andererseits der Zusatz von Basen zu den Salzen mit schwer beweglichem oder schwachem Anion dieses in seiner Dialysegeschwindigkeit noch mehr herabdrückt.

Entscheidend könnten hier nur Versuche sein, in denen die Dialysegeschwindigkeit bei verschiedenem Verhältnis der freien Säure und des zugehörigen Salzes, oder umgekehrt der freien Base und des zugehörigen Salzes verglichen wird. Wenn sich hierbei ein proportionales Ansteigen oder Abfallen der Geschwindigkeit zeigt, dann kann die Membranladung keine Rolle spielen, wenn aber im Verlauf der Kurve ein schroffer Knick auftritt, so kann dies in diesem Sinne gedeutet werden.

In der Tabelle 3c sind einige solcher Versuche aufgeführt. Besser sind diese Verhältnisse aus der Fig. 1 zu erkennen, wo auf der Abszissenachse nach rechts und links von der Mitte der von Null zunehmende Prozentgehalt der verglichenen Lösungen an freier Base bzw. freier Säure und in den darunterstehenden Zahlen der von der Mitte nach beiden Seiten abnehmende Prozentgehalt an dem zugehörigen Salz aufgetragen ist. Als Ordinaten sind die dazugehörigen Werte der Dialyse in Prozenten der durchgetretenen Mengen nach einer oder mehreren Stunden aufgetragen. Bei der Dialyse von Ammoniak unter zunehmender Neutralisation mit Essigsäure fällt die Kurve zunächst fast geradlinig ab und zeigt nur zum Schluss (deutlicher nach einer Stunde, als nach drei Stunden) einen steilen Abfall, um schliesslich bei weiterem Säurezusatz einen fast horizontalen Verlauf anzunehmen. Sehr viel deutlicher ist der steile Abfall bei allmählicher Neutralisation von Essigsäure mit Ammoniak. Dem entspricht, dass sich der Diffu-

Tabelle 3a. Einfluss der Reaktion.
Base bzw. Salz der Base konstant und diese analytisch bestimmt.

Nr.	Substanz	1 Std. %	3 Std. %	5 Std. %	Zahl der Versuche
9	$\frac{m}{6}$ Anilin 200 + $\frac{HCl}{100}$ 4·2 ad 400 H_2O	25·3	50·2	54·2	
	$\frac{m}{6}$ Anilin 200 + $\frac{HCl}{100}$ 8·4 ad 400 H_2O	25·3	50·95	54·5	2 [1]
	$\frac{m}{6}$ Anilin 200 + H_2O 200	27·3	52·2	55·7	
10	$\frac{m}{6}$ Anilin 200 + $\frac{HCl}{100}$ 4·2 ad 400 H_2O	25·0	50·0	54·1	
	$\frac{m}{6}$ Anilin 200 + $\frac{HCl}{100}$ 50 ad 400 H_2O	25·0	50·0	53·9	2
	$\frac{m}{6}$ Anilin 200 + $\frac{NaOH}{100}$ 50 ad 400 H_2O	27·6	52·9	55·1	
11	$\frac{m}{5}$ Pyridin 200 + $\frac{HCl}{100}$ 16 ad 400 H_2O	19·8	39·15	41·0	
	$\frac{m}{5}$ Pyridin 200 + $\frac{HCl}{100}$ 32 ad 400 H_2O	19·5	38·9	40·8	2
	$\frac{m}{5}$ Pyridin 200 + H_2O 200	22·8	40·8	43·4	
15	$\frac{n}{100}$ Guanidin-Cl 200 + H_2O 200	38·6 39·4	52·8 52·0	58·0 58·7	
	$\frac{n}{100}$ Guanidin-Cl 200 + $\frac{HCl}{100}$ 200	38·6 39·0	52·0 52·8	57·3 58·3	2
	$\frac{n}{100}$ Guanidin-Cl 200 + $\frac{NaOH}{100}$ 200	47·4 47·4	58·0 57·5	62·3 62·8	
16	$\frac{m}{1000}$ Strychnin-Nitrat 200 + H_2O 200	20·0 17·8	43·8 43·8	71·0 72·3	
	$\frac{m}{1000}$ Strychnin-Nitrat 200 + $\frac{HNO_3}{1000}$ 200	20·0 15·6	42·3 42·3	72·3 70·0	2
	$\frac{m}{1000}$ Strychnin-Nitrat 200 + $\frac{NaOH}{1000}$ 200	30·0 28·9	61·2 60·0	83·3 81·0	
3	$\frac{n}{10}$ $ClNH_4$ 200 + $\frac{NH_3}{50}$ 9·6 ad 400 H_2O [2]	43·9	70·6	92·3	
	$\frac{n}{10}$ $ClNH_4$ 200 + H_2O 200	48·95	75·8	94·4	3
	$\frac{n}{10}$ $ClNH_4$ 200 + $\frac{NH_3}{50}$ 19·2 ad 400 H_2O	44·2	72·65	93·6	
4	$\frac{n}{10}$ $ClNH_4$ 200 + $\frac{n}{50}$ NH_3 9·6 ad 400 H_2O	43·2 44·2	76·8 76·8	90·5 92·6	
	$\frac{n}{10}$ $ClNH_4$ 200 + $\frac{n}{20}$ CH_3COOH, 200	48·4 49·5	80·0 81·0	92·6 94·7	2
	$\frac{n}{10}$ $ClNH_4$ 200 + $\frac{n}{20}$ NH_3 200	42·1 41·1	76·8 76·8	90·5 91·6	

[1] Mittelwerte. Bei einigen andern Versuchen sind die Zahlen für jeden Einzelversuch angegeben. Temperatur 16—18°. [2] Neutral.

Tabelle 3b. Einfluss der Reaktion.
Säure bzw. Salz der Säure konstant und diese analytisch bestimmt.

Nr.	Substanz	1 Std. %	3 Std. %	5 Std. %	Zahl der Versuche
8	0·00671 % Harnsäure 250 + $\frac{NaOH}{100}$ 75	44·2 44·2	85·0 82·4	94·0 97·0	
	0·00671 % Harnsäure 250 + H_2O 75	53·0 50·0	94·0 94·0	94·0 97·0	2[1]
	0·00671 % Harnsäure 250 + $\frac{NaOH}{50}$ 75	47·0 47·0	85·3 85·3	97·0 100	
14	$\frac{m}{1000}$ Salicylsäure 300 + $\frac{NaOH}{10}$ 3 + H_2O 3	10·2	20·3	40·6	
	$\frac{m}{1000}$ Salicylsäure 300 + 6 H_2O	16·5	33·0	53·4	2
	$\frac{m}{1000}$ Salicylsäure 300 + 6 $\frac{NaOH}{10}$	10·2	19·7	38·5	
17	0·4 % Pikrins. 300 + $\frac{NaOH}{10}$ 40 + H_2O 80	10·3	23·8	42·9	
	0·4 % Pikrins. 300 + H_2O 120	18·2	40·1	80·3	1
	0·4 % Pikrins. 300 + $\frac{HCl}{10}$ 40 + H_2O 80	18·2	40·1	80·3	
	0·4 % Pikrins. 300 + $\frac{NaOH}{10}$ 80 + H_2O 40	10·3	23·8	42·9	

Nr.	Substanz	1 Tag %	3 Tage %	5 Tage %	Zahl der Versuche
18	$\frac{m}{6000}$ Thiokarmin (Natriumsalz) 196 + H_2O 4	6·6	13·3	22·2	
	$\frac{m}{6000}$ Thiokarmin (Natriumsalz) 196 + $\frac{HCl}{100}$ 4	12·5	25·1	41·8	1
	$\frac{m}{6000}$ Thiokarmin (Natriumsalz) 196 + $\frac{NaOH}{100}$ 4	6·6	13·3	22·2	

Substanz	1 Std. %	3 Std. %	5 Std. %	Zahl der Versuche
7 (Anhang).				
$\frac{n}{10}$ Glykokoll 200 + $\frac{NaOH}{50}$ 22·4 ad 400 H_2O	14·2	24·7	43·7	
$\frac{n}{10}$ Glykokoll 200 + 200 H_2O	21·2	31·5	45·7	2
$\frac{n}{10}$ Glykokoll 200 + $\frac{NaOH}{50}$ 44·8 ad 400 H_2O	14·7	23·6	43·6	

[1]) Temperatur 30° C. Bei allen anderen Versuchen 16—18°.

Tabelle 3c.

Dialyse von $n/20$- bzw. $n/40$-Lösungen gegen Wasser aus Gemischen einer konstant gehaltenen Säure- oder Basenmenge mit verschiedenen Mengen einer Base bzw. Säure. Temp. 17—18°.

A. (Versuch 5, 6, 24, 25 und 27).

	Versuch Nr.	Ausgangslösung		$\frac{C_2}{C_1} \cdot 100$ nach		
		P_H	freie Säure in %	1 Stunde	3 Stunden	5 Stunden
Oxalsäure konstant, $NaOH$ variabel	6 ($n/20$)	1·55 [1]	100	37·0	75·5	92·6
	5 ($n/20$)	1·71	100	33·6	73·6	90
	24 ($n/40$)	1·78	100	33·7	77·7	93·1
	25 ($n/40$)	1·78	100	33·7	76·8	—
	27 ($n/40$)	1·78	100	32·6	75·8	—
			Mittel:	33·3	76·0	92
	27 ($n/40$)	3·46	20	29·5	67·4	—
	24 ($n/40$)	4·55	10	25·3	56·8	82·3
	25 ($n/40$)	4·55	10	25·3	56·8	—
	27 ($n/40$)	4·55	10	25·3	55·8	—
			Mittel:	25·3	56·5	82·3
	24 ($n/40$)	5·19	5	21·1	52·6	80
	25 ($n/40$)	5·19	5	21·1	52·6	—
			Mittel:	21·1	52·6	80
	5 ($n/20$)	(7)	0	16·8	46·3	63·0
	6 ($n/20$)	(7)	0	16·0	45·1	63·8
	24 ($n/40$)	7·01	0	16·8	48·4	—
	24 ($n/40$)	7·01	0	16·8	48·4	—
			Mittel:	16·6	47·1	63·4
	5 ($n/20$)	12·65 [2]	0	16·8	46·0	62·0
	6 ($n/20$)	13·21 [3]	0	16·0	45·7	64·9
Oxalsäure konstant, NH_3 variabel	69 ($n/20$)	1·71	100	31·6	70·5	Je zwei Versuche
	69 ($n/20$)	3·78	20	28·4	56·8	
	69 ($n/20$)	4·30	5	23·2	46·4	
	69 ($n/20$)	5·60	0	23·2	46·4	

[1]) In $n/20$ SO_4H_2. [2]) In $n/20$ $NaOH$. [3]) In $n/10$ $NaOH$. Oxalsäure betimmt.

Tabelle 3c.

B.

(Nr. 13, 21, 26, 28, 29, 47 und 68, 44.)

	P_H	Freie Base bzw. Säure in %	$\frac{C_2}{C_1} \cdot 100$ nach		P_H nach		Zahl der Versuche
			1 Std.	3 Std.	1 Std.	3 Std.	
NH_3 konstant CH_3COOH variabel	10·83	100 [1]	50·2	97·1	10·4	10·83	6
	10·00	75	46·3	84·2	10·0	10·0	1
	9·2	30	35·8	63·2	9·2	9·2	1
	8·5	10	30·0	53·7	8·6	8·6	2
	8·46	7·5	27·9	51·6	—	—	1
	7·1	0	25·3	48·7	—	—	5
	6·49	0	25·3	48·4	6·7	6·5	1
	3·04	0	24·2	—	—	—	1
CH_3COOH konstant NH_3 variabel	7·1	0 [2]	24·2	47·4	—	—	1
	4·9	5	24·2	48·4	—	—	1
	3·4	20	24·2	59·0	—	—	1
	3·05	100	25·3	63·3	—	—	1

Tabelle 3c.

C.

(Nr. 62, 70 und 64, 66.)

	P_H	Freie Säure oder Base in %	$\frac{C_2}{C_1} \cdot 100$ nach		P_H nach		Zahl der Versuche
			1 Std.	3 Std.	1 Std.	3 Std.	
HCl konstant $NaOH$ variabel	1·43	100 [3]	48·4	90·5	1·62	1·42	1
	2·02	20	41·1	69·5	—	—	1
	2·81	5	35·8	67·4	—	—	1
	3·50	2·5	31·0	60·0	—	—	1
	7·1	0	30·7	59·0	—	—	1
	12·00	0	24·2	51·5	—	—	1
$NaOH$ konstant HCl variabel	12·73	100 [4]	44·2	—	—	—	1
	12·28	40	41·0	—	—	—	1
	11·8	20	36·8	—	—	—	1
	11·6	10	31·5	—	—	—	1
	7·1	0	30·0	—	—	—	2

[1] Essigsäure bestimmt.

[2] Ammoniak bestimmt.

[3] Cl bestimmt.

[4] Titration mit HCl bzw. HCl und $AgNO_3$ (in 10 ccm). Daraus Prozentangaben für Na.

sionskoeffizient von Ammoniumacetat wenig von dem der Essigsäure unterscheidet, während der von Ammoniak sehr viel grösser ist.

Ein anfänglich proportionales Abfallen ist bei allen untersuchten Substanzen zu verzeichnen und stets schliesst sich ihm kurz vor der vollständigen „Neutralisation" ein steiler Abfall an (besonders deutlich bei Oxalsäure — oxalsaures *Na* und hier bei längeren Zeiten deutlicher als bei kurzen). Die Steilheit des proportionalen Teiles ist aber

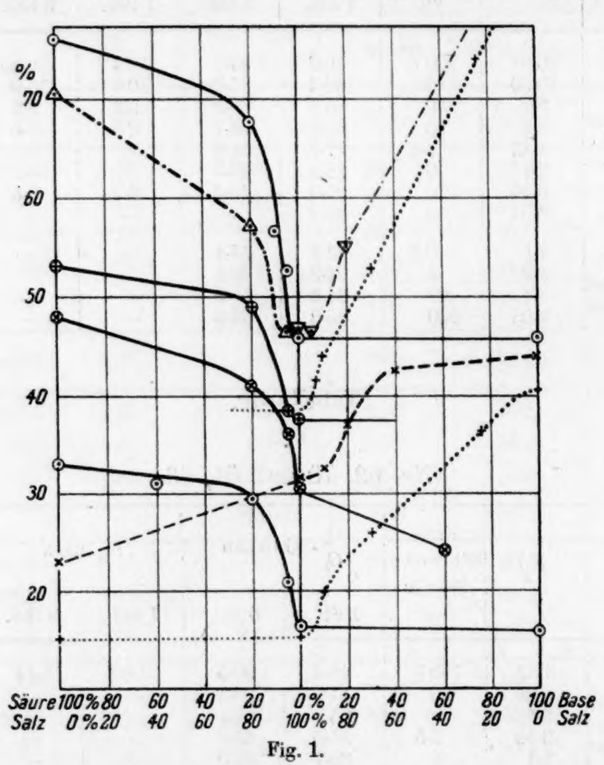


Fig. 1.

Abhängigkeit der Dialysatkonzentrationen von dem Verhältnis der Menge freier Säure (bzw. freier Base) zur Menge des entsprechenden Salzes.

⊙ —— ⊙ **Oxalsäure—Oxalsaures Natrium nach 1 und 3 Stunden.**

△ —·— ▽ **Oxalsäure—Oxalsaures Ammonium—Ammoniak nach 3 Stunden.**

⊕ —— ⊕ **Essigsäure—Essigsaures Ammonium nach 3 Stunden.**

+ ····· + **Essigsaures Ammonium—Ammoniak nach 1 und 3 Stunden. (Die Kurven 3 und 4 sind um 10% nach unten gerückt, um eine Durchkreuzung mit anderen Kurven zu vermeiden.)**

⊗ —— ⊗ **Salzsäure—Natriumchlorid nach 1 Stunde.**

× - - - × **Natriumchlorid—Natronlauge nach 1 Stunde.**

sicher nicht allein Funktion des Unterschiedes der Diffusionskoeffizienten, sonst müsste sie bei *HCl—NaCl* etwa dieselbe Neigung haben, wie bei Ammoniak—Ammoniumacetat. (Bei den hier angeführten Substanzen ist ein Zusatz von Alkali bzw. Säure jenseits der Bildung von 100% Salz ganz oder fast einflusslos, sowie hierzu eine fremde Base bzw. Säure benutzt wird.)

Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man auf der

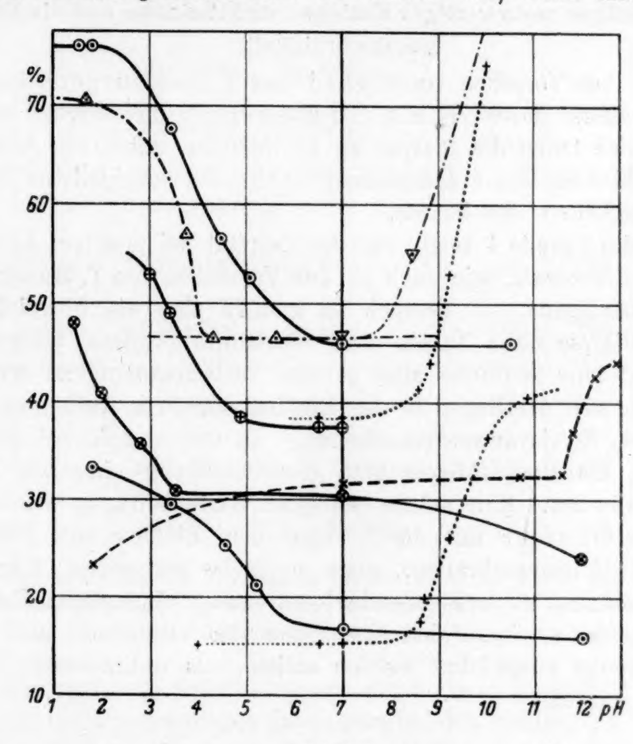


Fig. 2.
Die Prozentzahlen der Fig. 1 als Ordinaten aufgetragen zu den *pH* der betreffenden Lösungen als Abszissen.

Abszissenachse nicht das Konzentrationsverhältnis von Säure bzw. Alkali zum Salz, sondern die *pH* aufträgt (Fig. 2). Hier sind die steilen Abfälle wesentlich gedehnter, und sie verteilen sich auf sehr verschiedene Regionen. Besonders bei *HCl—NaCl—NaOH* liegt der Abfall bei einem viel höherem bzw. viel niedrigerem *pH* als beispielsweise bei Essigsäure—essigsaurem Ammoniak—Ammoniak. Das widerspricht aber nicht der Auffassung, dass die Aktivität der *H*-Ionen die Ursache

der Erscheinung ist, denn auch bei anderen kapillarelektrischen Erscheinungen können je nach der Art der übrigen Ionen die Umschlagspunkte weit auseinanderliegen[1]).

Jedenfalls kann aus diesen Versuchen der Schluss gezogen werden, dass zu den Kräften der Diffusion noch besondere Kräfte von seiten der Membran bei der Dialyse hinzukommen.

3. Der Einfluss mehrwertiger Kationen und Anionen auf die Dialysegeschwindigkeit.

Nach dem Vorgehen von Girard und T. Hamburger[2]) habe ich versucht, ausser durch *H*- und *OH*-Ionen durch mehrwertige positive und negative Ionen die Dialyse zu beeinflussen unter der Annahme, dass verschiedene Membranaufladung die Ursache verschiedener Dialysegeschwindigkeiten sein könnte.

Wie die Tabelle 4 zeigt, war das Resultat bei positiver Aufladung durch Lanthanzusatz, wie auch bei den Versuchen von T. Hamburger wenig befriedigend. In Versuch 72 und 73 sind die Abweichungen von der Dialyse ohne Zusatz ohne bestimmte Tendenz, während in Versuch 51 eine deutliche aber geringe Verlangsamung zu erkennen ist. — Sehr viel deutlicher ist der Einfluss negativer Aufladung durch Ferro- bzw. Ferricyanwasserstoffionen. Es trat sowohl bei HCl wie bei $MgCl_2$ als Dialysekörper eine Beschleunigung ein, wie es die Theorie erfordert. Eine solche beschleunigende Wirkung wurde auch von T. Hamburger mit $MgCl_2$ unter dem Einfluss von $FeCy_6$ an Chromat-Gelatinemembranen, wenn auch in geringerem Masse gefunden, während andere ladende Ionen keine eindeutigen Resultate gaben. (Leider erwiesen sich eine Reihe von Substanzen, auf welche diese Versuche ausgedehnt werden sollten, als unbrauchbar, da sie ausgefällt wurden.)

4. Der Einfluss der Konzentration.

Hierüber habe ich nur wenige Versuche angestellt, die in der Tabelle 5 aufgeführt sind. Sie können keinen Anspruch darauf erheben, die Frage abschliessend zu behandeln. Man kann aber soviel ersehen, dass bei höherer Konzentration in der Zeiteinheit absolut mehr Substanz durch die Membran hindurchtritt, dass sich aber an dem relativen Verhältnis zur Aussenlösung nichts wesentliches ändert. Bei den höheren Konzentrationen bleibt zwar prozentual die in gleichen

[1]) Bethe und Toropoff, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, **615** (**1915**).
[2]) Siehe S. 200.

Tabelle 4.
Einfluss von Lanthannitrat und Ferricyankalium oder Ferrocyankalium auf die Dialyse.

Nr.	Aussenlösung	% nach		Durchlässigkeit
		1 Std.	2 Std.	
51	a) $\frac{HCl}{10}$ 200 + 200 H_2O	46·0 47·1	— —	44
	b) $\frac{HCl}{10}$ 200 + 200 $\frac{m}{650}$ $La(NO_3)_3$	40·8 40·8	— —	44
	c) $\frac{HCl}{10}$ 200 + 200 $\frac{m}{658}$ K_3FeCy_6	55·5 59·7	— —	44
72	a) $\frac{HCl}{10}$ 200 + 200 H_2O	39·8	74·7	38
	b) $\frac{HCl}{10}$ 200 + 200 $\frac{m}{650}$ $La(NO_3)_3$	45·0	70·4	44
	c) $\frac{HCl}{10}$ 200 + 200 $\frac{m}{844}$ K_4FeCy_6	51·3	72·5	44
73	a) $\frac{n}{10}$ $MgCl_2$ 200 + 200 H_2O	14·4	39·8	38
	b) $\frac{n}{10}$ $MgCl_2$ 200 + 200 $\frac{m}{650}$ $La(NO_3)_3$	17·1	40·8	44
	c) $\frac{n}{10}$ $MgCl_2$ 200 + 200 $\frac{m}{844}$ K_4FeCy_6	22·8	49·2	44

Die Diffussion erfolgt bei den a-Versuchen gegen Wasser, bei den b- und c-Versuchen gegen Wasser mit gleicher *La*- und $FeCy_6$-Konzentration wie in Aussenlösung. — *Cl*-Bestimmung nach Volhard.

Zeiten durchtretende Substanzmenge meist etwas gegenüber den niederen Konzentrationen zurück [besonders bei den reduzierten Werten[1]]; aber diese Abweichungen liegen doch noch nahe an der Fehlergrenze. Man darf also folgern, dass die in der Zeiteinheit durchdringenden Mengen annähernd proportional der Konzentrationsdifferenz sind.

5. Einfluss der Dialyseflüssigkeit.

Wie schon eingangs[2]) erwähnt, fand Arrhenius bei freier Hydrodiffusion von Anelektrolyten und von Elektrolyten mit sehr geringer

[1]) Siehe S. 202.
[2]) Siehe S. 200.

Tabelle 5.
Einfluss der Konzentration.

Nr.	Substanz	Titration nach 1 Std.	Titration nach 3 Std.	$^0/_0$ roh 1 Std.	$^0/_0$ roh 3 Std.	$^0/_0$ reduziert 1 Std.	$^0/_0$ reduziert 3 Std.	Durchlässigkeit	Temperatur ^{0} C.
42	$\frac{n}{20}$ *NaCl*	0·22	0·50	22·2	51·3	28·1	65·1	30	17
	$\frac{n}{4}$ *NaCl*	1·12	2·72	22·7	55·9	22·7	55·9	38	
	$\frac{n}{20}$ *NaOH*	0·39	0·65	39·8	67·2	41·9	70·9	36	
	$\frac{n}{4}$ *NaOH*	1·86	3·63	37·7	75·3	37·7	75·3	38	
43	$\frac{n}{20}$ Oxalsäure	0·19	0·46	19·2	47·1	24·3	59·7	30	16
		0·21	0·48	21·2	49·2	26·9	62·4		
	$\frac{n}{5}$ Oxalsäure	0·70	1·98	17·4	50·5	17·7	50·5	38	
		0·71	2·01	17·9	51·4	17·9	51·4		
	$\frac{n}{20}$ Natriumoxalat	0·14	0·37	14·4	37·7	15·2	39·8	36	
		0·15	0·40	15·5	40·8	16·4	42·9		
	$\frac{n}{5}$ Natriumoxalat	0·63	1·99	15·96	51·0	15·96	51·0	38	
		0·64	2·00	16·10	51·3	16·10	51·3		

Dissoziation (NH_3 und Essigsäure) eine Erniedrigung der Diffusionskonstante (bis zu 25 $^0/_0$), wenn dem „Dialysekörper" Salze beigemengt waren und die Diffusion nicht gegen Wasser, sondern gegen eine gleich konzentrierte Lösung des gleichen Salzes (z. B. Na_2SO_4) erfolgte. Andererseits erfuhren starke Säuren und Basen unter den gleichen Umständen eine wesentliche Beschleunigung der Diffusionsgeschwindigkeit, so dass sich z. B. bei HCl als Diffusionskörper der Diffusionskoeffizient durch Zusatz von KCl um 50—100 $^0/_0$ erhöhte. Ich habe ähnliche Versuche bei der Dialyse angestellt, welche — soweit es eine Beschleunigung stärkerer Säuren und Basen anbetrifft — zu ähnlichen Ergebnissen führten.

Wie die Tabelle 6 zeigt, wird die Dialysegeschwindigkeit von HCl durch Zusatz von $NaCl$ oder KCl wesentlich gesteigert und es macht hierbei keinen sehr grossen Unterschied, ob sich jenseits der Membran Wasser oder eine Lösung des gleichen Salzes befindet. Ähnlich verhält es sich bei der Dialyse von $NaOH$. Eine deutliche Verminderung der Dialysegeschwindigkeit schwacher

Tabelle 6. **Einfluss der Dialyseflüssigkeit.** (Mittel aus je zwei gut übereinstimmenden Versuchen.)

Nr.	Dialyse Körper	Hülseninhalt	% nach 1 Std.	% nach 2 Std.	Durchlässigkeit
49	$\frac{HCl}{20}$ in H_2O	H_2O	51·3	79·0	44
	$\frac{HCl}{20}$ in $\frac{KCl}{20}$	$\frac{KCl}{20}$	74·2	95·3	44
40 β	$\frac{HCl}{20}$ in H_2O	H_2O	47·1	—	44
	$\frac{HCl}{20}$ in $\frac{NaCl}{20}$	H_2O	66·1	—	44
	$\frac{HCl}{20}$ in $\frac{\text{Oxalsäure}}{20}$	H_2O	48·0	—	44
40 γ	$\frac{NaOH}{20}$ in H_2O	H_2O	39·8	—	44
	$\frac{NaOH}{20}$ in $\frac{NH_3}{20}$	H_2O	40·8	—	44
	$\frac{NaOH}{20}$ in $\frac{NaCl}{20}$	H_2O	51·3	—	44
50	$\frac{NaOH}{20}$ in H_2O	H_2O	46·6	67·7	44
	$\frac{NaOH}{20}$ in $\frac{NaCl}{20}$	$\frac{NaCl}{20}$	57·6	87·7	38
47	$\frac{NH_3}{20}$ in H_2O	H_2O	47·7	84·4	44
	$\frac{NH_3}{20}$ in $\frac{Na_2SO_4}{20}$	$\frac{Na_2SO_4}{20}$	47·7	78·1	44
48	$\frac{CH_3COOH}{20}$ in H_2O	H_2O	25·3	50·6	44
	$\frac{CH_3COOH}{20}$ in $\frac{CH_3COONa}{20}$	$\frac{CH_3COONa}{20}$	28·4	52·9	38
40 α	$\frac{NaCl}{20}$ in H_2O	H_2O	27·9	—	44
	$\frac{NaCl}{20}$ in $\frac{\text{Essigsäure}}{20}$	H_2O	27·5	—	44
	$\frac{NaCl}{20}$ in $\frac{HCl}{20}$	H_2O	24·7	—	44
	$\frac{NaCl}{20}$ in $\frac{NaOH}{20}$	H_2O	25·8	—	38
23	$\frac{NaCl}{20}$ in H_2O	H_2O	28·5	nach 5 Std. 75·2	48
	$\frac{NaCl}{20}$ in $\frac{\text{Essigsäure}}{20}$	H_2O	28·9	nach 5 Std. 75·8	48
	$\frac{NaCl}{20}$ in $\frac{KOH}{20}$	H_2O	27·3	nach 5 Std. 73·6	48

Die Prozentangaben beziehen sich auf den Dialysekörper. — Titration mit $NaOH$ (bzw. mit $NaOH$ und $AgNO_3$) bei 48, 49, 40 α und 40 β. Titration mit HCl (bzw. auch NH_3-Bestimmung) bei 50 und 40 γ. NH_3-Bestimmung bei 47. Cl-Bestimmung bei 23.

Säuren und Basen (NH_3, Essigsäure) durch Zusatz von Na_2SO_4 oder *Na*-Acetat wurde vermisst.

Wenn starke Säuren und Basen in ihrer Diffusions- und (Dialyse-) geschwindigkeit durch Zusatz von Neutralsalzen im positiven Sinne beeinflusst werden, so wäre es nicht unwahrscheinlich, wenn umgekehrt Neutralsalze durch starke Säuren und Basen im negativen Sinne beeinflusst würden. Dies glaube ich auch in den Versuchen 40α und 23 (Tabelle 6) zeigen zu können. Hier wird sowohl durch *HCl* wie durch *NaOH* die Dialyse von *NaCl* verlangsamt, während Essigsäure eher eine geringe Beschleunigung bewirkt (vgl. auch Fig. 1 und 2 die *HCl—NaCl—NaOH*-Kurve). Hier überwiegt die depressive Wirkung trotz der Reaktionsänderung, während bei den in Abschnitt 2 aufgeführten Beispielen von Salzen schwacher Säuren oder Basen die *H*-Ionenwirkung überwiegt. Es sei hier besonders auf die Versuche mit Guanidinchlorid, Strychninnitrat und NH_4Cl (Tabelle 3a, Nr. 15, 16 und 3) hingewiesen.

6. Dialyse zweier Substanzen gegeneinander.

Um osmotische Einflüsse nach Möglichkeit auszuschalten, wurden Versuche angestellt, in denen zwei Substanzen mit gemeinsamem Ion gegeneinander dialysierten. Die Menge der Aussenlösung wurde gleich der der Innenlösung gemacht (20 ccm) und dementsprechend enge Zylindergläser benutzt. Mindestens wurden zwei Versuche gemacht, indem jede Lösung einmal als Aussenlösung und einmal als Innenlösung benutzt wurde. Der Mittelwert wurde in zwei zusammengehörigen und gleichzeitig angestellten Versuchen, die meist recht gut miteinander übereinstimmten, in die Tabelle 7 aufgenommen. Sowohl in der Innenlösung wie in der Aussenlösung wurden beide differenten Ionen bestimmt. Obwohl die Zahl der Versuche noch gering ist, so kann doch folgendes aus ihnen abgelesen werden: 1. Der Austausch ist verlangsamt. 2. Substanzen, die gegen Wasser verschieden schnell dialysieren, gleichen sich einander an.

Zu 1. Die allgemeine Verlangsamung ist durch Vergleich der Stäbe d und g (Tabelle 7) ohne weiteres zu erkennen. Sie kann besonders bei den Säuren und Basen nicht wunder nehmen, da der Vorspann des schnell beweglichen *H*- bzw. *OH*-Ions fehlt.

Zu 2. Hierfür geben die drei letzten Versuche (34—36) Belege. So dialysiert NH_4Cl gegen Wasser fast doppelt so schnell wie *NaCl*, hier dagegen sogar etwas langsamer, indem die Bewegung des NH_4 verzögert, die des *Na* beschleunigt ist. Umgekehrt erscheint in Ver-

Tabelle 7.

Dialyse gleicher Mengen (20 ccm) von $n/20$-Lösungen gegeneinander. Die Zahlen bedeuten prozentuale Zunahmen der angegeben Substanzen im Aussenraum bzw. Innenraum.

a	b	c		d		e		f		g
Nr.	Substanz	Zeit 0		1 Std.		3 Std.		5 Std.		Durchschnittlicher 1 Std.-Wert gegen Wasser
		A	B	A	B	A	B	A	B	
31	NH_3	100			31·5		43		—	49·9
	$NaOH$		100	34		45		—		42·8
32	HCl	100			31·5		41·5		—	49·4
	HNO_3		100	33		43		—		48·4
34	HCl	100			29		—		45	49·4
	Oxalsäure		100	22		—		48		29·1
35	NH_4Cl	100			34		—		—	45·4
	$NaCl$		100	37		—		—		25·8
36	*Na*-Oxalat	100			16·5		—		42·5	15·8
	$NaCl$		100	15·5		—		45·5		25·8

such 36 die Geschwindigkeit des Cl vermindert, die des Oxalations etwas gesteigert[1]).

7. Adsorption und Dialyse.

Aus den im Abschnitt 1 mitgeteilten Versuchen könnte geschlossen werden, dass bei der Dialyse durch Pergamentmembranen im wesentlichen Diffusionskräfte tätig sind. Es zeigten sich aber auch Abweichungen, die in Abschnitt 2 und 3 weiter erörtert wurden. Vor allem zeigte sich ein deutlicher Einfluss der Reaktion wenigstens in einem gewissen Bereich. Als Ursache dieser Abweichungen könnten drei Momente in Frage gezogen werden: a) kapillarelektrische Erscheinungen an der Membran, b) Veränderungen ihrer Quellung und c) Verschiedenheiten in der Adsorptionsfähigkeit der Membran, je nach Art der sie umspülenden Lösungen. Zu a) und b) habe ich keine Versuche angestellt. Der dritten Frage bin ich nachgegangen.

Überall da, wo im wesentlichen Hydrodiffusion in den Kanälchen der Membran in Betracht kommt, wird es ohne Belang sein, ob die

[1]) Mit den Diffusionsversuchen M. Marignacs [Ann. de Chim. et de Phys. 2, 546 (1874)] sind diese Versuche nicht vergleichbar, da dort beide Substanzen vereint gegen Wasser diffundieren. Siehe auch W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 630 (1888).

im Wasser gelösten Substanzen in höherem oder geringerem Grade von der Membran adsorbiert werden. Die Unterschiede in den Diffusionskonstanten werden die Hauptrolle spielen. In der Tat lassen die Dialysegeschwindigkeiten der meisten untersuchten Salze, Säuren und Basen eine viel bessere Übereinstimmung mit ihren Diffusionskonstanten (Tabelle 2) erkennen, als mit den von der gleichen Menge Membran (0·5 g) aus gleichen Mengen gleich konzentrierter Lösungen (20 ccm, $^1/_{20}$ norm.) adsorbierten Substanzmengen (Tabelle 8a)[1]. Eine Verbesserung oder Verschlechterung der Dialysegeschwindigkeit durch Erhöhung der Löslichkeit in der Membransubstanz könnte aber im Anschluss an den Gedankengang von L'Hermite[2]) dort in Frage gezogen werden, wo die Durchlässigkeit für ein Ion nachweislich durch das *pH* der Lösung oder andere Massnahmen (Abschnitt 2 und 3) verändert wird. T. Hamburger[3]) hat bei ihren Versuchen mit Farbstoffen an Gelatinemembranen eine bestimmte Beziehung zwischen Adsorbierbarkeit und Diffusionsgeschwindigkeit nicht nachweisen können. Sowohl saure wie basische Farbstoffe wurden durch positiv ladende Ionen (negative wurden nicht untersucht) bei der Diffusion bald gefördert, bald verlangsamt.

Tabelle 8a.

Adsorption durch 0·5 g Pergamenthülse aus 20 ccm $n/20$-Lösung. Adsorbierte Mengen ausgedrückt in ccm $n/20$-Lösung. Zahlen in ( ) = Zahl der Versuche. Zahl in [ ] = Schwankungsgrenzen.

Salze		Säuren		Alkalien	
$MgCl_2$ (2)	0·06	H_2SO_4 (1)	0·54	$NaOH$ (3)	4·82 [4·8—4·87]
$CaCl_2$ (1)	0·06	HNO_3 (1)	0·4		
KCl (1)	0·08	HCl (6)	0·82 [0·7—0·96]		
$NaCl$ (8)	0·25 [0·0—0·6]				
Na-**Oxalat** (1)	0·39	**Oxal**säure (3)	0·39 [0·38—0·4]	NH_3 (3)	0·59 [0·58—0·6]
NH_4-**Oxalat** (1)	0·45				
NH_4-**Acetat** (2)	0·47	Essig**säure** (5)	0·46		

Fettgedrucktes Ion analytisch bestimmt.

[1]) Es wurde zwar immer nur die Adsorption eines Ions bestimmt, aber es ist nach den Arbeiten von Michaelis und Rona [Biochem. Zeitschr. **97**, 57 (1919); **102**, 268 (1920)] anzunehmen, dass es sich um Äquivalentadsorption handeln wird.

[2]) Siehe S. 199.

[3]) Siehe S. 200.

Demgegenüber hat sich in den Betheschen[1]) Farbstoffversuchen an Pergamenthülsen gezeigt, dass die Zunahme und Abnahme der Diffusionsfähigkeit (durch Veränderung des *pH*) der Zunahme und Abnahme der Adsorbierbarkeit fast immer parallel geht. Ich kann dies für alle von mir untersuchten Farbstoffe bestätigen, von denen Pikrinsäure und Thiokarmin bisher hierauf noch nicht untersucht waren.

Bei schneller beweglichen Ionen konnte ich aber eine derartige Beziehung nicht nachweisen. Wie aus der Tabelle 8a hervorgeht, wird z. B. die gegenüber ihren Salzen unverhältnismässig schnell dialysierende Oxalsäure nicht in höherem Masse adsorbiert als die Salze selbst. HCl und $NaOH$ werden zwar wesentlich stärker adsorbiert als $NaCl$ (bei dem die Schwankungen in der Adsorption sehr beträchtlich sind); aber der Abfall der adsorbierten Menge liegt bei Gemischen von HCl und $NaOH$ viel dichter am Neutralisationspunkt als der Abfall der Dialysegeschwindigkeit (vgl. Tabelle 3c).

Ebenso gaben die Versuche mit mehrwertigen Ionen kein klares Bild. HCl und $MgCl_2$ werden zwar (Tabelle 8b) bei Gegenwart von Ferricyanwasserstoffionen (im Einklang mit der beschleunigten Dialyse; Tabelle 4) stärker adsorbiert als aus rein wässeriger Lösung; aber auch Lanthan bewirkt eine deutliche Zunahme der Adsorption, obwohl es auf die Dialyse nur eine geringe und nicht eindeutige Wirkung ausübt. Ausgedehnte Versuche wären hier am Platze.

Tabelle 8b.

Dialysekörper	in H_2O	mit La^{+++}	mit $FeCy_6$	Nr.
HCl	0·70	1·02	1·28	51 b
	0·64	0·80	1·12	59 b
	0·74	1·00	1·27	72 b
$MgCl_2$	0·08	0·45	0·56	73 b

Fettgedrucktes Ion analytisch bestimmt.

Die Möglichkeit eines gewissen Zusammenhanges zwischen Adsorbierbarkeit und Dialysegeschwindigkeit soll trotzdem auch bei schnell beweglichen Ionen nicht geleugnet werden. Es wäre noch zu untersuchen, ob nicht entsprechend den Versuchen von Flusin[2]) Unterschiede in der Geschwindigkeit der Adsorption vorhanden sind, die mit denen der Dialysegeschwindigkeit Hand in Hand gehen.

[1]) Siehe S. 200.
[2]) Siehe S. 200.

Zusammenfassung.

1. Pergamenthülsen eignen sich wegen ihrer relativen Unveränderlichkeit zu vergleichenden Untersuchungen über die Dialysegeschwindigkeit.

2. Die Dialysegeschwindigkeit von mehr als 30 organischen und anorganischen Substanzen wird mit der von Natriumchlorid verglichen. Im wesentlichen geht die Dialysegeschwindigkeit der Grösse der Diffusionskoeffizienten parallel. Es ergaben sich aber bei einer Anzahl von Stoffen, besonders solchen mit schwer beweglichem Anion oder Kation, recht erhebliche Differenzen, welche darauf hinweisen, dass zu dem Diffusionsvorgang noch besondere Kräfte von seiten der Membran hinzukommen.

3. Die Reaktion der Flüssigkeit hat auf die Dialysegeschwindigkeit von Elektrolyten einen manchmal recht bedeutenden Einfluss, und zwar so, dass Steigerung des *pH* die Dialyse von Anionen, Verminderung des *pH* die Dialyse von Kationen beschleunigt. Dieser Einfluss ist aber nur teilweise auf Beeinflussung der Membran zurückzuführen. Zu einem Teil beruht er auf der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit des Salzes und der freien Säure bzw. Base.

4. Ob es sich bei der Beeinflussung der Membran durch das *pH* um kapillarelektrische Erscheinungen handelt, kann noch nicht sicher entschieden werden. Auch die Versuche mit anderen aufladenden Ionen geben keine klare Antwort.

5. Die Änderungen der Dialysegeschwindigkeit mit der Veränderung des *pH* gehen bei Farbstoffen (mit geringen Ausnahmen) den Veränderungen der Adsorption parallel. Bei anderen Substanzen ist hierfür kein Beweis zu erbringen gewesen.

6. Die in der Zeiteinheit durch eine Membran hindurchtretende Substanzmenge steigt in ihrem absoluten Wert mit der Anfangskonzentration, ist aber relativ zur Anfangskonzentration von dieser nahezu unabhängig.

7. Die Dialysegeschwindigkeit starker Säuren und Basen wird ebenso wie die Diffusionsgeschwindigkeit durch Zusatz von Neutralsalzen beschleunigt.

8. Lässt man zwei Elektrolyte mit gemeinsamem einem Ion gegeneinander dialysieren, so wird der Austausch verlangsamt, und die Differenzen der Dialysegeschwindigkeiten, wie sie sich bei der Dialyse gegen Wasser zeigen, werden mehr oder weniger ausgeglichen.

Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus der Phenylhydrazonbildung.

Von

Sven Bodforss.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 2. 24.)

I. Historisches.

Die meisten karbonylhaltigen Körper reagieren wie bekannt leicht mit Phenylhydrazin unter Hydrazonbildung[1]):

$$\frac{R_1}{R_2}{>}CO + NH_2 . NH . C_6H_5 = \frac{R_1}{R_2}{>}C : N . NH . C_6H_5 + H_2O.$$

Da diese Produkte oftmals gut kristallisieren, haben sie für die Charakterisierung von Aldehyden, Ketonen usw. eine grosse Bedeutung erlangt, und das Phenylhydrazin ist hauptsächlich durch die erwähnte Reaktion zu einem der wichtigsten Reagentien in der organischen Chemie geworden.

Trotz dieser überaus häufigen Verwendung der Hydrazonreaktion für rein präparative oder analytische Zwecke liegen sehr wenige Versuche vor, den Reaktionsmechanismus der Umsetzung zu enträtseln.

Einige Erfahrungen, die ich bei der Darstellung von Phenylhydrazonen gemacht habe, führten mich zu der Annahme, dass die Umsetzung über Zwischenkörper gehen muss.

Da es aber nicht gelingen wollte, diese intermediären Produkte ihrer Zersetzlichkeit halber nicht einmal als Derivate zu isolieren, habe ich, wie hier berichtet werden soll, einen Versuch gemacht, die Kinetik der fraglichen Reaktion zu untersuchen, um die Behauptung beweisen

---

1) E. Fischer, Ann. d. Chemie **190**, **136** (1878).

zu können. Es stellte sich dabei heraus, dass die Umsetzung sogar viel komplizierter als erwartet verläuft, und das vorliegende Beobachtungsmaterial muss, obgleich es ziemlich gross ist, nur als eine erste Materialsammlung betrachtet werden.

Die grösste Schwierigkeit bei dieser Arbeit war, wie fast immer bei reaktionskinetischen Versuchen, die Ausarbeitung einer einwandfreien Methode, um die Umsetzung zu verfolgen.

Die ersten Versuche über die Kinetik der Hydrazonbildung liegen von Petrenko-Kritschenko[1]) vor. Diese Untersuchung ist ausgeführt, um die Reaktivität der Karbonylgruppe in einer Reihe von Ketonen miteinander zu vergleichen. Es sind keine vollständigen Zeitkonzentrationskurven aufgenommen, sondern nur die nach einer gewissen Zeit (1 Stunde) erfolgte Umsetzung bestimmt.

Die verbrauchte Menge von Phenylhydrazin wurde nach E. Meyer[2]) durch Titration mit Jod bestimmt. Er beobachtet aber, dass diese Methode nicht genau arbeitet, weil das Jod gleichzeitig einen Teil von dem gebildeten Hydrazon oxydiert. Die Versuche sind in 50% igem Alkohol ausgeführt.

Mit Hilfe physikalischer Methoden hat U. Grassi[3]) einige sehr interessante Geschwindigkeitsmessungen ausgeführt. Die Umsetzung zwischen Phenylhydrazin und einem optisch-aktiven Keton, das *l*-Menthon, konnte polarimetrisch verfolgt werden, und es ergab sich, dass die Geschwindigkeit nach Art einer monomolekularen Reaktion verläuft, obgleich der schematischen Reaktionsformel nach zu urteilen, eine bimolekulare Reaktion zu erwarten wäre.

Dieser Reaktionsverlauf würde darauf hinweisen, wie Wieland[4]) bemerkt, „dass die Anhydrisierung eines Zwischenproduktes das Objekt der Messungen bildet, wobei freilich die recht unwahrscheinliche Voraussetzung zu machen wäre, dass die Addition von Phenylhydrazin an das Keton mit unmessbar grosser Geschwindigkeit erfolge.“ Wie unten gezeigt werden soll, müssen wir jedoch eine solche Annahme machen.

Grassi untersuchte ausserdem die Hydrazonbildung bei Gegenwart von schwachen Säuren mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit,

---

[1]) Petrenko-Kritschenko und Eltschaninoff, Ber. **34**, 1699 (1901); Ann. d. Chemie **341**, 150 (1905); Petrenko-Kritschenko und Dolgopolow, Russ. **35**, 146, 406 (1903); **36**, 1505 (1904); Konschin, Russ. **35**, 404 (1903); Kediaschwilli, Russ. **35**, 515 (1903).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **36**, 115 (1887).

[3]) Gazz. chim. ital. **40**, II, 139 (1910).

[4]) Die Hydrazine, Stuttgart 1913, S. 84.

und er nimmt aus seinem Versuche an, dass die Reaktion wenigstens zu Anfang monomolekular verläuft: „Uno studio della reazione mostra che essa procede nei primi stadii in maniera monomolekulare e sempre in maniera completa".

Ich habe diese Methode unter sehr verschiedenen Bedingungen nachgeprüft, doch kann man aus dem Resultat der Messungen keine sicheren Schlussfolgerungen von dem wirklichen Verlauf der Reaktion ziehen[1], warum ich, um an Raum zu sparen, auf die Wiedergabe der Ergebnisse verzichtet habe.

Ausserdem hat Oddo[2] durch Messungen von Gefrierpunktserniedrigung in Phenylhydrazin versucht, die Umsetzungsgeschwindigkeiten von gelösten karbonylhaltigen Körpern mit dem Lösungsmittel zu bestimmen.

Er findet, dass verschiedene Verbindungen sich Phenylhydrazin gegenüber sehr verschieden verhalten; es liegt ja aber in der Natur der Methode, dass man auf diese Weise keine entscheidenden Resultate über den Reaktionsmechanismus erhalten kann.

II. Bestimmung von Phenylhydrazin in Gegenwart von Hydrazonen und Aldehyden auf chemischem Wege.

Die wenig übersichtlichen Resultate, die mit Hilfe der erwähnten Leitfähigkeitsmethode erhalten wurden, führten zu der Notwendigkeit, eine einwandsfreie chemische Methode auszuarbeiten.

Petrenko-Kritschenko hatte wie genannt bei seinen Arbeiten die Methode von Meyer benutzt. In stark verdünnten Lösungen und bei Anwendung überschüssigen Jods wird Phenylhydrazin quantitativ oxydiert nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . NH . NH_2 + 2 J_2 = 3 HJ + N_2 + C_6H_5 . J.$$

Unverbrauchtes Jod lässt sich mit Thiosulfat zurücktitrieren.

Die Verwendbarkeit der Methode wurde von mir einer langen und eingehenden Prüfung unterzogen.

Gegenwart von Phenylhydrazon (es wurde Benzalphenylhydrazon und *m*-Nitrobenzalphenylhydrazon untersucht) bewirkt eine erhebliche Steigerung des verbrauchten Jods, die von der Einwirkungsdauer abhängt.

Der Jodverbrauch des Hydrazons scheint von fremden Zusätzen, besonders von Säuren stark abhängig zu sein. Es wurde ausserdem

[1] Über die Verwendung der Leitfähigkeitsmethode in der Reaktionskinetik für einen ähnlichen komplizierten Fall vgl. Vijs, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 514 (1893); van Laar, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 736 (1894).

[2] Gazz. chim. ital. **43**, (II), 354 (1913); Centralbl. **1913**, II, 1565.

versucht, durch Zusatz von Katalysatoren die Umsetzung zwischen Jod und Phenylhydrazin zu beschleunigen, aber ohne grösseren Erfolg.

Diese Erfahrungen zeigen, dass die besprochene Methode für den fraglichen Zweck ganz unbrauchbar ist. Es wurde dann nach anderen Möglichkeiten gesucht. So zeigte es sich, dass durch Titration mit Bromat auch bei Gegenwart von Hydrazon leidlich gute Bestimmungen gemacht werden können. Die Methode ist aber launig und fordert grosse Vorsicht im Ausführen.

Die Oxydation mit Fehlingscher Lösung[1]) ist oftmals zur Bestimmung von Phenylhydrazin vorgeschlagen worden. Das Verfahren zeigte sich für den vorliegenden Zweck wenigstens als ganz unbrauchbar.

Zuletzt gelang es in Silbernitrat ein Oxydationsmittel zu finden, das sich für den fraglichen Fall als ausserordentlich gut erwiesen hat. Das Silbernitrat kann entweder in neutraler oder ammoniakalischer Lösung benutzt werden. Wie später gefunden ist, hat Wieland[2]) auch diese letzte Lösung vorgeschlagen, um die Kinetik der Hydrazonbildung zu verfolgen.

Die Silberlösungen reagieren auch nach ziemlich langer Einwirkung nicht mit aromatischem Aldehyd oder Keton oder mit Arylhydrazon. Methyl- und Äthylalkohol sind ebenfalls ohne Einwirkung. Phenylhydrazin aber erzeugt momentan eine Reduktion von freiem (kolloidalem) Silber.

Die Reaktion, die wahrscheinlich ziemlich kompliziert ist, verläuft in neutraler oder ammoniakalischer Lösung auf zwei verschiedene Weisen.

Versuche mit neutraler Silbernitratlösung. Das zur Verwendung kommende Phenylhydrazin war aus Kahlbaum, in kleinen zugeschmolzenen Glasfläschchen bezogen. Es war eine wasserklare, schwach gelbliche Flüssigkeit von vorzüglicher Reinheit. Ein Versuch, das Präparat zur weiteren Reinigung im Vakuum einer guten Wasserstrahlpumpe zu destillieren, zeigte sich als ganz verwerflich. Das destillierte Produkt enthielt immer kleine Mengen Ammoniak, das in dem Ausgangsmaterial fehlte. Das oft empfohlene Verfahren, Phenylhydrazin aus Äther umzukristallisieren, ist in diesem Falle nicht zweckmässig, da es immer schwierig ist, den Äther völlig zu entfernen.

---

[1]) Strache, Monatsh. f. Chemie **12**, 524 (1891); **13**, 299 (1892); Jolles, Öster. Apoth.-Ztg. **30**, 198 (1892); Benedikt und Strache, Monatsh. f. Chemie **14**, 270 (1893); Kitt, Chem.-Ztg. **22**, 338 (1898).

[2]) Loc. cit., S. 120.

Beim Arbeiten mit reinem Phenylhydrazin ist zu beobachten, dass sowohl Luft wie auch Kohlensäure ausgeschlossen werden muss. Die Kohlensäure reagiert bekanntlich unter Bildung von Phenylhydrazinkarbonsäure.

Es ist jedoch für die vorliegende Untersuchung nicht absolut notwendig, ganz reinen Hydrazin zu besitzen, man stellt für jede Versuchsreihe mit Hilfe von Silbernitrat einfach den Wirkungswert des Präparates fest.

Zur quantitativen Titrierung von Phenylhydrazin mit Silbernitrat wurde folgendermassen gearbeitet. Die genau abgemessene Menge einer wässerigen $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$-Lösung wurde in einem 100 ccm-Messkolben mit einer bestimmten Menge frisch bereiteter $^1/_{10}$ norm. Phenylhydrazinlösung versetzt (Silbernitrat in Überschuss). Nach einer gewissen Zeit wurde die Lösung mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure schwach angesäuert (um eine eventuelle noch nicht zum Abschluss gelaufene Reaktion zu unterbrechen), der Kolben bis zur Marke gefüllt, und dann nach Filtration in 50 ccm der Probe der Silberüberschuss mit $^1/_{10}$ norm. Rhodankalium nach Volhard bestimmt. Es ergab sich, dass die Reduktion praktisch momentan verläuft. Man erhält innerhalb der Fehlergrenzen denselben Silberverbrauch, obgleich die Einwirkungsdauer von einigen Sekunden bis einigen Stunden variiert.

Den schwach rötlich gefärbten Oxydationsprodukten des Phenylhydrazins zufolge ist es nicht ganz einfach, den Endpunkt der Titration zu beurteilen. Um die Methode zu prüfen und um den richtigen Umschlagspunkt des Indikators festzustellen, wurden Titrierungen auch elektrometrisch nach Pinkoff[1]) ausgeführt. In der Kette

$$\underset{\mathrm{I}}{Ag \mid Ag^{\cdot}} - \frac{KNO_3}{NaNO_3} - \underset{\mathrm{II}}{AgSCN \mid Ag}$$

ist I die Probeflüssigkeit, II eine Aufschlämmung von frisch gefälltem reinem Silberrhodanid in schwach angesäuerter Kalium-Natriumnitratlösung. Elektrode I ist ein versilberter, rotierender Platinpropeller, Elektrode II ein versilbertes Silberblech. Es wurde auf dem Potential 0 titriert.

Beide Methoden geben gut übereinstimmende Resultate und sind in Bequemlichkeit ungefähr einander gleichwertig. Ausserdem wurde mit beiden Methoden kontrolliert, dass folgende Zusätze, die für die

[1]) Vgl. E. Müller, Elektrometrische Massanalyse, S. 60.

fragliche Untersuchung in Betracht kommen konnten, keinen beobachtbaren Einfluss auf die Resultate hatten, nämlich: Methyl- und Äthylalkohol, aromatische Aldehyde und Phenylhydrazone von diesen Aldehyde usw.

In Tabelle 1 sind einige Titrationen mit verschiedenen Phenylhydrazinproben zusammengestellt. (Die mit * bezeichneten Bestimmungen sind elektrometrisch ausgeführt.)

Tabelle 1.
Phenylhydrazin: 5·00 ccm $^1/_{10}$ norm. Lösung.

$AgNO_3$-Verbrauch ccm $^1/_{10}$ n. Lösung	$\frac{\text{Silbernitrat}}{\text{Phenylhydrazin}}$
17·98	3·60
18·08	3·62
18·18	3·64
17·63	3·53
18·00	3·60
17·74	3·55
17·84*	3·57
17·63*	3·53
	Mittel: 3·58

Ein Mol Phenylhydrazin verbraucht also im Mittel 3·58 Mol Silbernitrat in neutraler Lösung. Da die Rhodanidtitrierung des Silbers bekanntlich immer etwas zu hohe Silberwerte gibt (wahrscheinlich durch die Adsorptionsfähigkeit des Silberrhodanids) ist das wahre Verhältnis wahrscheinlich gleich 3·5 zu setzen. Welche Oxydationsprodukte bei dieser Reaktion entstehen, ist noch nicht ermittelt worden; das ist für diese Versuche ohne grössere Bedeutung.

Bei der Verwendung dieser Methode zu reaktionskinetischen Messungen zeigte sie sich als ein wenig launig, indem mitunter ganz eigentümliche Verzögerungserscheinungen beobachtet wurden. Die Silberausfällung, die gewöhnlich momentan erscheint, konnte ab und zu fast bis eine halbe Minute ausbleiben, was auch zu schwankenden Analysenergebnissen führte. In ammoniakalischer Silberlösung sind solche Nebenvorgänge nicht beobachtet, weshalb sämtliche hier unten mitgeteilten Messungen mit diesem Reagens ausgeführt sind. Die Silberlösung wurde mit verdünntem (2 norm.) Ammoniak bis zur Wiederauflösung des Niederschlages und dann mit der Hydrazinprobe versetzt usw., wie oben behandelt. In diesem letzten Falle verläuft die Oxydation des Hydrazins offenbar in ganz anderer Weise, indem der Silberverbrauch kleiner ist, nämlich im Mittel 2·88 Mol Silbernitrat pro Mol Phenylhydrazin.

III. Die Reaktion zwischen Phenylhydrazin und Aldehyd, bestimmt mit Hilfe von Silbernitrat.

Experimentell bearbeitet in Verbindung mit Björn Trumpy.

A. Die reagierenden Stoffe sind in äquivalenten Mengen oder Phenylhydrazin ist im Unterschuss vorhanden.

1. Vorversuche.

Sämtliche in diesen und folgenden Abschnitten erwähnten Versuche sind mit 95% Äthylalkohol als Lösungsmittel ausgeführt. Der Alkohol ist keiner besonderen Reinigung unterworfen, da es sich herausgestellt hatte, dass ein zweimal mit einer Hempelkolonne durchfraktioniertes Präparat dasselbe Resultat gab wie das Rohprodukt. Eine ganz kleine Menge von aliphatischem Aldehyd, dessen Menge übrigens so klein ist, dass sie mit ammoniakalischer Silberlösung nicht nachgewiesen werden kann, ist für unsere Genauigkeit ganz ohne Belang. Kleine Mengen von Säuren, die auch in dem reinsten Alkohol wegen Selbstoxydation sehr bald entstehen, wurden durch Verwendung von Puffergemischen unschädlich gemacht. Es wurde im Thermostat gearbeitet, $t = 18.0^\circ \pm 0.1^\circ$. Mit Hilfe einer Pipette wurde immer 10 ccm von der Probeflüssigkeit herausgenommen und zu 25 ccm $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$-Lösung, die vorher mit Ammoniak versetzt war, gebracht. Bei den Vorversuchen wurde ein verhältnismässig schlechtes Phenylhydrazinpräparat (1 Mol entsprechend 2·80 Mol $AgNO_3$), später sehr reine Präparate (entsprechend 2·88 Mol $AgNO_3$) verwendet.

Es bedeuten unter:

$[Ph]$ = Konzentration des Phenylhydrazins bei der Zeit 0;
x = „ „ „ „ „ „ t (Min.);
$[Al]$ = „ „ Aldehyds „ „ „ 0.

Die ersten und grundlegenden Versuche sind mit *m*-Nitrobenzaldehyd gemacht, da diese Verbindung ihrer grossen Kristallisationsfähigkeit wegen leicht in ganz reinem Zustande erhalten werden kann und ausserdem in der Luft ganz beständig ist.

Die Bedeutung der genauen Konstanthaltung der Wasserstoffionenkonzentration geht aus folgenden Beispielen gut hervor. Versuch 2 (Tabelle 2) ist ohne Zusatz, Versuch 3 (Tabelle 3) bei Gegenwart von 0·001 norm. Benzoesäure ausgeführt.

Wie aus den Tabellen hervorgeht, ist im letzteren Falle während der ersten Hälfte der Reaktionszeit 100—30% mehr Phenylhydrazin umgesetzt worden als im ersten Falle. Die Auffindung eines geeigneten Puffers hat gewisse Schwierigkeiten, da er in Alkohol löslich und den

Tabelle 2.
$[Ph] = [Al] = 0{\cdot}05$.
Ohne Katalysator.

t	$A-x$	x
1·0	0·0457	0·0043
2·0	0·0450	0·0050
3·0	0·0435	0·0065
4·0	0·0425	0·0075
30·0	0·0290	0·0210
70·0	0·0148	0·0352

Tabelle 3.
$[Ph] = [Al] = 0{\cdot}05$.
Zusatz: 0·001 Mol Benzoesäure.

t	$A-x$	x
1·1	0·0393	0·0107
2·0	0·0381	0·0119
3·5	0·0356	0·0144
4·5	0·0328	0·0172
30·0	0·0162	0·0338
80·0	0·0079	0·0421

reagierenden Stoffen und dem Silbernitrat gegenüber indifferent sein soll. Es stellte sich zuletzt heraus, dass eine Mischung von Essigsäure und Kaliumacetat die gewünschten Bedingungen erfüllen. Die folgenden Versuche sind, wenn nicht anders bemerkt, mit diesem Puffer ausgeführt und zwar bei einer Konzentration von Essigsäure 0·01 n., Kaliumacetat 0·1 n.

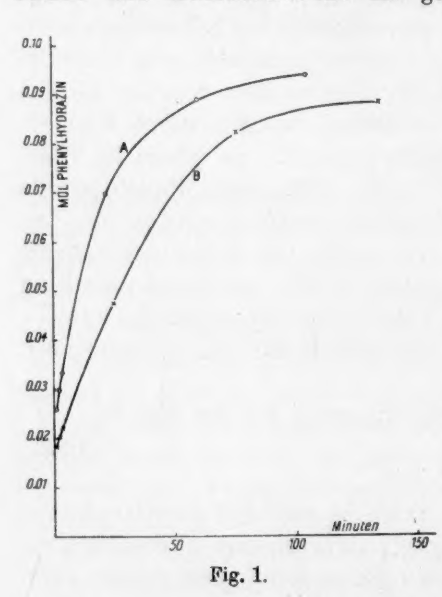


Fig. 1.

Eine andere wichtige Sache für Erzielung reproduzierbarer und einwandfreier Resultate ist die Behandlung der zu analysierenden Proben.

Die herausgenommenen Proben werden, wie genannt, in überschüssige ammoniakalische Silberlösung gebracht, das vorhandene Phenylhydrazin wird dadurch oxydiert; dann wird die Lösung mit Salpetersäure angesäuert. Man beobachtet nun, dass je nach derjenigen Zeit, die verflossen ist zwischen Oxydation und Säurezusatz, die Resultate etwas verschieden ausfallen, und zwar je kleiner diese Zeit gemacht werden kann, je weniger Silberlösung wird verbraucht, d. h. je grösser ist die (scheinbare) Phenylhydrazinumsetzung in der ursprünglichen Lösung gewesen.

Versuch 4 stellt einen Versuch dar, wo diese Zeit so klein wie möglich gemacht worden ist. Als Vergleich ist in Versuch 5 ein ähnlicher Versuch wiedergegeben, nur mit dem Unterschied, dass zwischen Oxydation und Säurezusatz etwa $^1/_2$ Minute verflossen ist. In Fig. 1

kommt der Unterschied deutlicher zum Vorschein. Die Kurve (A) entspricht Versuch 4, die Kurve (B) Versuch 5.

Da es sich hier nur um einen qualitativen Vergleich handelt, sind die zugehörigen Tabellen nicht angeführt.

Diese verschiedenen Resultate sind nicht darauf zurückzuführen, dass die Oxydation des Phenylhydrazins langsam verlaufen sollte (Versuche mit reinem Phenylhydrazin zeigen, dass die Reaktion momentan verläuft), sondern auf einen sekundären Prozess, der dadurch hervorgerufen ist, dass die Reaktion zwischen Phenylhydrazin und Aldehyd reversibel verläuft.

Die Fig. 1 und alle anderen weiter unten angeführten Versuche zeigen nämlich, dass schon nach 1 Minute eine erhebliche Menge Phenylhydrazin verbraucht worden ist (mitunter bis 80%), obgleich die messend verfolgte Reaktion später ziemlich langsam verläuft. Es müssen offenbar in der Lösung wenigstens zwei Reaktionen stattfinden, erstens eine momentane (partielle) Verbindung zwischen Hydrazin und Aldehyd, zweitens eine langsame Umwandlung dieses Kondensationsproduktes in Hydrazon. Diese Prozesse können qualitativ mit blossem Auge beobachtet werden. Das Phenylhydrazon des *m*-Nitrobenzaldehyds ist nämlich sowohl in Substanz wie in Lösung stark orangerot gefärbt. Mischen wir Phenylhydrazin und *m*-Nitrobenzaldehyd zusammen, so ist die Lösung zu Anfang fortwährend ganz farblos, obgleich, wie Titrierungen zeigen, eine erhebliche Menge des Hydrazins aus der Mischung verschwunden ist. Erst allmählich tritt die rote Farbe des Hydrazons hervor, parallel mit dem titrimetrisch verfolgbaren langsamen Hydrazinverbrauch. Diese Farbeveränderung der Lösung bietet in diesem Falle auch eine Möglichkeit, die kinetischen Verhältnisse photometrisch (z. B. mit Hilfe der photoelektrischen Zelle) zu verfolgen[1].

Wir sind demnach gezwungen, folgende Reaktionen in der Lösung anzunehmen:

1. $Ph + Al \rightleftarrows$ Kondensationsprodukt.
2. Kondensationsprodukt = Hydrazon + H_2O.

Die Zeitfunktion des Silberverbrauches ist also auf die Umkehrbarkeit von I zurückzuführen. Sobald das Phenylhydrazin oxydiert ist (was momentan erfolgt), fängt das Gleichgewicht an, sich nach links zu verschieben. Da sich das Gleichgewicht nach rechts offenbar momentan einstellt, wäre dasselbe auch jetzt zu erwarten; das Kondensationsprodukt ist aber ganz sicher in Wasser sehr schwer lös-

[1] Vgl. v. Halban, Zeitschr. f. physik. Chemie **96**, 214 (1920); **100**, 208 (1922).

lich, es fällt als ein Öl heraus, und entzieht sich dadurch der Einwirkung des Silbernitrats, erst allmählich kann durch Oberflächenreaktionen eine Einwirkung stattfinden. Es ist gewissermassen eine Analogie zu dem *ass*-Diphenylhydrazin, das wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser sogar von kochender Fehlingscher Lösung nur langsam angegriffen wird. Phenylhydrazin aber ist in Wasser genügend löslich.

Wie oben dargelegt wurde, deuten die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit darauf hin, dass die ordnungsbestimmende Reaktion monomolekular verläuft. Dasselbe ist auch aus der letzten Auseinandersetzung zu erwarten, indem nur Reaktion II ordnungsbestimmend wird. Nachdem das Gleichgewicht I eingestellt ist, kann Phenylhydrazin nur verbraucht werden mit einer Geschwindigkeit, die von II angegeben wird. Um die Bedeutung dieses Mehrverbrauches an Silber wegen verzögertem Säurezusatz zu zeigen, ist in Fig. 2 ein Versuch wiedergegeben. Bei der Zeit $t = 2$ Minuten wurden mit Hilfe von Assistenten drei Proben der Lösung I, II und III herausgenommen und mit $AgNO_3$ in Reaktion gebracht. Die erste Probe wurde möglichst schnell (Dauer etwa 5 Sekunden), die zweite nach 30 und die dritte nach 60 Sekunden angesäuert. Die späteren Proben wie sonst möglichst schnell. Die ausgezogene Kurve stellt den Phenylhydrazinverbrauch dar, wie er nach den Titrierungen mit schneller Ansäuerung gefunden ist. Durch graphische Extrapolation finden wir, dass in diesem Falle bei der Zeit $t = 0$ etwa 0·056 Mol Phenylhydrazin verbraucht sein sollte, d. h. 75% der ganzen Menge. Die Lösung war mit dem Puffer versetzt. Die schmale Kurve entspricht dem durch mathematische Extrapolation gefundenen richtigen Verlauf der Reaktion (vgl. unten).

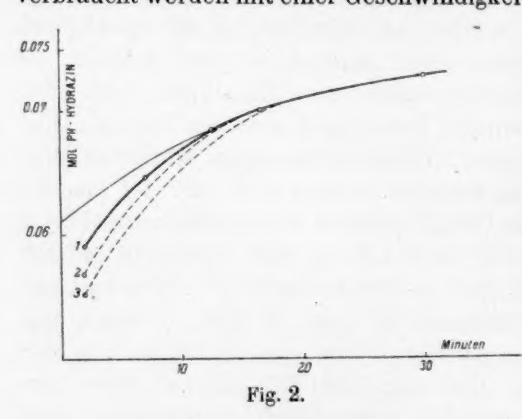


Fig. 2.

2. Existenz eines Zwischenproduktes aus Analogiereaktionen.

Die oben erwähnten Tatsachen zeigen deutlich, dass wir die Annahme machen müssen, die Phenylhydrazonbildung geht über wenigstens ein Zwischenprodukt. Die Möglichkeit diesen Körper zu isolieren, ist seiner Unbeständigkeit halber nicht gross und meine Versuche in

dieser Richtung sind bisher misslungen. Bei anderen Hydrazinreaktionen kennt man aber solche Zwischenkörper. So haben Biltz und Maué[1]) gezeigt, dass bei der Umsetzung zwischen Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure und gewissen aromatischen Aldehyden überhaupt keine Hydrazone entstehen, sondern dass als einziges fassbares Produkt eine Additionsverbindung entsteht, der (bei Verwendung von *m*-Nitrobenzaldehyd) folgende wahrscheinliche Konstitution beigelegt wurde:

$$NO_2 \,.\, C_6H_4 \,.\, CH(OH) \,.\, NH \,.\, NH \,.\, C_6H_4 \,.\, SO_3H.$$

Ein strenger Konstitutionsbeweis ist doch nicht gegeben. Bei Wiederholung der Versuche von Biltz und Maué habe ich ihre Angaben bestätigen können, ausserdem habe ich keine Reaktion der Körper gefunden, die gegen die genannte Formel spricht, obgleich seine stark orangerote Farbe etwas verdächtig erscheint. Der Formel gemäss soll die Verbindung also ein gemischt-aromatischer-aliphatischer Hydrazokörper sein. Es ist nun von grossem Interesse, wie ich konstatiert habe, dass sie (obgleich in Wasser leicht löslich) gegen aller Erwartung, ammoniakalischer Silberlösung gegenüber indifferent ist (Phenylhydrazinsulfosäure wird momentan oxydiert), eine Eigenschaft, die wohl zu der Gegenwart der Hydroxylgruppe zurückgeführt werden muss. Wir brauchen also nicht zu befürchten, dass das bei unseren kinetischen Untersuchungen auftretende Zwischenprodukt durch Verbrauch von Silberlösung die Messungen stört; eine Störung kann nur durch das durch Gleichgewichtsverschiebung wieder freigemachte Phenylhydrazin hervorgerufen werden. Dass die Silbertitration an und für sich einwandfrei ist, zeigt u. a. die später zu besprechende Messung mit Acetophenon, wo die Verhältnisse einfacher liegen.

Bei der Kondensation von Säurehydrazid mit Aldehyd ist es Stollé[2]) gelungen, primäre Additionsprodukte festzuhalten von der mutmasslichen Konstitution

$$Ac \,.\, NH \,.\, NH \,.\, CH(OH) \,.\, R.$$

Auch bei der Bildung Schiffscher Basen dürfte ein ähnlicher Zwischenkörper entstehen:

$$R \,.\, NH \,.\, CH(OH) \,.\, R_1,$$

dessen Festhaltung bei Benutzung von Chlorwasserstoff als Kondensationsmittel Dimroth und Zöppritz[3]) gelungen sind.

---

[1]) Ber. **35**, 2000 (1902).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **70**, 394 (1904); vgl. Ber. **44**, 1134 (1911).

[3]) Ber. **35**, 984 (1902).

Wir haben also in diesen isolierten Verbindungen gute Anhaltspunkte für die Annahme, dass, allgemein gesprochen, bei der Einwirkung von einem Hydrazin auf eine Karbonylverbindung Zwischenprodukte entstehen von der generellen Formel:

$$R_1 . NH . NH . CH(OH) . R_2.$$

3. Theoretisches.

Wir gehen also davon aus, dass die Hydrazonbildung nach folgenden zwei Gleichungen verläuft:

$$\text{I.}\quad Ph + Al \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} [\text{Kond.}]$$

$$\text{II.}\quad [\text{Kond.}] \xrightarrow{k_3} \text{Hydrazon} + H_2O.$$

Eine generelle mathematische Behandlung dieses Systems ist sehr kompliziert[1]) und dürfte für die vorliegenden Versuche, wo es nur versucht ist, durch die Änderung der Phenylhydrazinkonzentration die Reaktion zu verfolgen, von keinem entscheidenden Wert sein.

Wir bezeichnen die Konzentrationen von Phenylhydrazin und Aldehyd bei der Zeit 0 mit A und B, die verbrauchte Menge des Phenylhydrazins bei der Zeit t mit x_1 und die Konzentration des bei derselben Zeit gebildeten Phenylhydrazons (Hy) mit x_2. Da ist bei der Zeit t

$$C_{Ph} = A - x_1$$
$$C_{Al} = B - x_1$$
$$C_{\text{Kond.}} = x_1 - x_2.$$

Die Geschwindigkeitskonstanten bezeichnen wir, wie im obigen Schema angedeutet ist, mit k_1, k_2 und k_3.

Da gilt:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1 (A - x_1)(B - x_1) - k_2 (x_1 - x_2), \qquad \text{(I)}$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_3 (x_1 - x_2). \qquad \text{(II)}$$

Diese Gleichungen können generell nicht gelöst werden. Man kann das Problem aber auf folgende Weise vereinfachen.

---

[1]) Wegscheider, Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 593 (1899); **34**, 290 (1900); **35**, 513 (1900); Rakowski, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 321 (1907); Fawsitt, Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 601 (1902); vgl. Literaturzusammenstellung Mellor, Higher Mathematics, London 1919; Stähler, Handb. d. anorg.-chem. Arbeitsmethoden; Ostwald-Luther, Physiko-chem. Messungen usw.

Die experimentelle Untersuchung hat gezeigt, dass schon nach einer Minute eine mitunter ganz erhebliche Menge des Phenylhydrazins verbraucht worden ist, was uns das Recht gibt, anzunehmen, dass die erste Reaktion unmessbar schnell verläuft, d. h. es stellt sich schon im ersten Augenblick ein Gleichgewicht her. Ist nach einer ganz kurzen Zeit Δt eine Menge $Ph = x_0$ verbraucht, so ist bei dieser Zeit

$$C_{Ph} = A - x_0$$
$$C_{Al} = B - x_0$$
$$C_{\text{Kond.}} = x_0 .$$

Da Δt sehr klein ist, so gelten für $t = 0$ die genannten Konzentrationen, indem wir annehmen können, dass während dieser Zeit keine in Betracht kommende Hydrazonmenge sich gebildet hat. Können wir nun entweder auf geometrischem oder mathematischem Wege diesen Wert x_0 finden, so sind wir auch imstande, die Konstante K für das Gleichgewicht

$$Ph + Al \rightleftarrows \text{Kond.}$$

zu berechnen und zwar

$$K = \frac{C_{Ph} \cdot C_{Al}}{C_{\text{Kond.}}} = \frac{(A - x_0)(B - x_0)}{x_0}, \qquad \text{(III)}$$

oder wenn äquivalente Mengen benutzt worden sind:

$$K = \frac{(A - x_0)^2}{x_0}. \qquad \text{(IV)}$$

Die Lösung dieser Aufgabe auf geometrischem Wege mit Hilfe von gezeichneten, extrapolierten Kurven ist nicht möglich, indem durch die erwähnte Gleichgewichtsverschiebung, besonders im Anfang der Reaktion, wo die Konzentration des Kondensationsproduktes am grössten ist, die ersten Teile der Kurve die grösste Abweichung von dem wirklichen Verlauf der Reaktion zeigen muss. Wir suchen stattdessen den Wert x_0 auf mathematischem Wege zu berechnen und zwar aus Beobachtungen, die später gemacht sind, wo die Konzentration des Zwischenproduktes klein ist und die Gleichgewichtsverschiebung demgemäss weniger in Betracht kommt.

Es bezeichnet bei der Zeit t

$$C_{Ph} = A - x$$
$$C_{Al} = B - x$$
$$C_{\text{Kond.}} = y.$$

Da ist

$$K = \frac{(A - x)(B - x)}{y}. \qquad \text{(V)}$$

Für zwei Zeitpunkte t_1 und t_2 gilt ebenso

$$K = \frac{(A - x_1)(B - x_1)}{y_1}$$

$$K = \frac{(A - x_2)(B - x_2)}{y_2}.$$

Division der beiden Gleichungen ergibt

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{(A - x_1)(B - x_1)}{(A - x_2)(B - x_2)}. \quad \text{(VI)}$$

Wir haben somit einen berechenbaren Ausdruck für das Verhältnis der Konzentration des Zwischenproduktes bei den Zeitpunkten t_1 und t_2 gefunden.

Für die Reaktion II gilt die Differentialgleichung

$$\frac{dy}{dt} = -ky. \quad \text{(VII)}$$

Die Integration ergibt

$$-\ln y = kt + C. \quad \text{(VIII)}$$

Bei den Zeitpunkten t_1 und t_2 gilt demnach

$$-\ln y_1 = kt_1 + C$$

$$-\ln y_2 = kt_2 + C.$$

Durch Subtraktion erhalten wir

$$-\ln \frac{y_1}{y_2} = k(t_1 - t_2). \quad \text{(IX)}$$

Die Geschwindigkeitskonstante (k) ist also

$$k = -\frac{1}{t_1 - t_2} \ln \frac{y_1}{y_2} \quad \text{(X)}$$

oder mit Gleichung (VI) kombiniert

$$k = -\frac{1}{t_1 - t_2} \cdot \ln \frac{(A - x_1)(B - x_1)}{(A - x_2)(B - x_2)}. \quad \text{(XI)}$$

Die Formel enthält nur bekannte Grössen. Benutzen wir äquivalente Mengen, so erhalten wir den einfacheren Ausdruck ($A = B$)

$$k = -\frac{1}{t_1 - t_2} \ln \left(\frac{A - x_1}{A - x_2}\right)^2. \quad \text{(XII)}$$

Um nun x_0 zu berechnen, setzen wir in Formel (XI) $x_2 = x_0$ (und also $t_2 = 0$) und erhalten

$$k = -\frac{1}{t_1} \ln \frac{(A - x_1)(B - x_1)}{(A - x_0)(B - x_0)}. \quad \text{(XIII)}$$

Die Lösung ergibt

$$e^{-kt} = \frac{(A - x_1)(B - x_1)}{(A - x_0)(B - x_0)}, \qquad \text{(XIV)}$$

aus welchem Ausdruck $A - x_0$, $B - x_0$ und x_0 ermittelt werden kann. Damit ist auch die Gleichgewichtskonstante K in Formel (III) berechenbar.

Man kann aber natürlich nicht erwarten, auf diese Weise gute Werte der beiden Konstanten zu bekommen. In dem ersten Teil der Reaktion macht sich die Gleichgewichtsverschiebung stark bemerkbar, in dem letzten Teil wird die analytische Genauigkeit durch den immer kleiner werdenden Hydrazinverbrauch beeinträchtigt. Durch die Gleichgewichtsverschiebung ist es auch zu erwarten, dass die Werte der Geschwindigkeitskonstante einen ausgeprägten Gang zeigen sollen, indem sie kontinuierlich abnehmen, wie es auch der Fall ist, wie unten gezeigt werden soll.

4. Phenylhydrazin und *m*-Nitrobenzaldehyd.

Tabelle 4.

$[Ph] = [Al] = 0{\cdot}1$.

t	$A - x$	x	k
0·90	0·0205	0·0795	
4·05	0·0154	0·0846	0·18
8·07	0·0110	0·0890	0·17
12·50	0·00773	0·0923	0·16
16·50	0·00573	0·0943	0·15
30·00	0·00241	0·0976	0·13

Die Geschwindigkeitskonstante k ist auf oben abgeleitete Weise berechnet [Formel (XII)].

Die Konstanten sinken, wie zu erwarten ist. Nehmen wir wie oben an, dass unter allen Werten der letzte am wahrscheinlichsten ist, so berechnet sich daraus

$$A - x_0 = 0{\cdot}01670 \text{ und } x_0 = 0{\cdot}08330$$

und die Gleichgewichtskonstante

$$\boldsymbol{K = 3{\cdot}35 \cdot 10^{-3}}.$$

Ein Versuch mit den Konzentrationen $[Ph] = [Al] = 0{\cdot}075$ ist schon graphisch in Fig. 2 angeführt.

Es berechnen sich folgende Konstanten zwischen

2·0 bis 7·07 Minuten $k = 0·17$
7·07 „ 12·50 „ $k = 0·17$
12·50 „ 16·50 „ $k = 0·15$
16·50 „ 30·00 „ $k = 0·13.$

Die Werte von k variieren also innerhalb derselben Grenzen wie im ersten Falle.

Wir erhalten hier weiter

$$A - x_0 = 0·0139 \text{ und } x_0 = 0·0611$$

und somit

$$\mathbf{K = 3·15 \cdot 10^{-3}.}$$

Tabelle 5.
$[Ph] = [Al] = 0·05.$
Puffergemisch: Essigsäure 0·01. Kaliumacetat: 0·25.

t	$A - x$	x	k
0·90	0·01289	0·0371	
4·50	0·00967	0·0403	0·16
8·00	0·00786	0·0421	0·13
12·00	0·00662	0·0434	0·090
15·25	0·00580	0·0442	0.080
30·00	0·00303	0·0470	0·088
45·00	0·00165	0·0484	0·081

In diesem Beispiel ist also durch die grössere Menge von Kaliumacetat die Konzentration der Wasserstoffionen kleiner wie vorher, die Umsetzung verläuft demgemäss langsamer und die Werte von k sind kleiner. Die Gleichgewichtskonstante muss dieselbe bleiben. Es berechnen sich

$$A - x_0 = 0·0109, \; x_0 = 0·0391$$

und

$$\mathbf{K = 3·04 \cdot 10^{-3}.}$$

Tabelle 6.
$[Ph] = 0.05, \; [Al] = 0·075.$

t	$A - x$	$B - x$	x
1·00	0·00600	0·0310	0·0440
4·50	0·00297	0·0280	0·0470
8·00	0·00207	0·0271	0·0479
12·00	0·00110	0·0261	0.0489
16·00	0·000413	0·0254	0·0496

Bei diesem Versuch ist also ein Überschuss von Aldehyd vorhanden. Wenn sich wirklich ein Gleichgewicht einstellt, so muss verlangt werden, dass, wenn die Konzentration das Aldehyd vermehrt, die Konzentration des Hydrazins zurückgedrängt wird. Das ist auch der Fall, wie ein Vergleich mit den früheren Versuchen zeigt. Die Umsetzung geht auch schneller als vorher, da die Konzentration des Zwischenproduktes grösser wird. Dagegen können wir nicht erwarten, in diesem Falle verwendbare Konstanten zu bekommen, weil wegen der kleinen Variationen im Hydrazinverbrauch die Analysenfehler zu gross ausfallen. Benutzen wir aber den in früheren Versuchen ermittelten wahrscheinlichsten Wert der Geschwindigkeitskonstante, so erhalten wir hier aus den Messungen bei $t = 12$ Minuten

$$(A - x_0)(B - x_0) = 0{\cdot}0001355, \quad x_0 = 0{\cdot}0454$$

und

$$\boldsymbol{K = 2{\cdot}9 \cdot 10^{-3}}.$$

Tabelle 7.
$[Ph] = 0{\cdot}075$, $[Al] = 0{\cdot}10$.

t	$A-x$	$B-x$	x
1·00	0·00820	0·0332	0·0668
4·00	0·00510	0·0301	0·0699
8·00	0·00269	0·0277	0·0723
12·00	0·001725	0·02673	0·07327

Dieser Versuch ist auch eine Bestätigung der Gleichgewichtstheorie. Beim Vergleich mit einem früheren Versuch (Fig. 2), wo die Hydrazinkonzentration dieselbe war, finden wir, dass hier mit Aldehydüberschuss die Gleichgewichtskonzentration des Hydrazins zurückgedrängt worden ist, und dass die Reaktion schneller verläuft. Auch nicht in diesem Falle kann man erwarten, gute Konstanten zu erhalten. Um aber die Gleichgewichtskonstanten so genau wie irgend möglich zu bekommen, ist ein Versuch gemacht, bei der Zeit $t = 12$ möglichst gute Analysenwerte zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurden bei $t = 11$, 12 und 13 Minuten Proben herausgenommen. Vorausgesetzt, dass die Kurve innerhalb dieses kleinen Intervalls geradlinig verläuft, ist der Mittelwert der drei Bestimmungen als der gesuchte Wert zu setzen. Rechnen wir weiter mit derselben Geschwindigkeitskonstante wie früher, so erhalten wir

$$(A - x_0)(B - x_0) = 0{\cdot}0002166, \quad x_0 = 0{\cdot}06795$$

und

$$\boldsymbol{K = 3{\cdot}2 \cdot 10^{-3}}.$$

In Tabelle 8 sind die bis jetzt mit *m*-Nitrobenzaldehyd erhaltenen Werte der Gleichgewichtskonstante zusammengestellt.

Tabelle 8.

Konzentration von		K
Phenylhydrazin	Aldehyd	
0·100	0·100	$3{\cdot}35 \cdot 10^{-3}$
0·075	0·075	$3{\cdot}15 \cdot 10^{-3}$
0·050	0·050	$3{\cdot}04 \cdot 10^{-3}$
0·050	0·075	$2{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$
0·075	0·100	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$

Diese in Anbetracht der grossen experimentellen Schwierigkeiten gute Übereinstimmung der Werte ist eine gute Stütze unserer Behauptungen, obgleich sie jedenfalls nicht als eine absolute Entscheidung betrachtet werden darf.

Das Benzaldehyd eignet sich für diese Versuche nicht; die Reaktion geht zu schnell vonstatten und die Verbindung ist in der Luft nicht genügend beständig. Es wurde deshalb nach anderen substituierten Aldehyden gesucht, die sich für den fraglichen Zweck besonders eigneten; unten sind die mit Piperonal (Methylenäther des Protocatechualdehyds) und *p*-Chlorbenzaldehyd gewonnenen Resultate besprochen.

5. Phenylhydrazin und Piperonal.

Tabelle 9.

$[Ph] = [Al] = 0{\cdot}1.$

t	$A - x$	x	k
1·00	0·0250	0·0750	
4·50	0·01670	0·0833	0·23
8·00	0·01275	0·08725	0·15
12·00	0·00932	0·09068	0·16
16·00	0·00676	0·09324	0·16
30·00	0·00276	0·09724	0·13

Die Reaktion geht hier also genau so wie beim *m*-Nitrobenzaldehyd. Schon nach 1 Minute ist 75% der Hydrazinmenge verbraucht.

Es berechnet sich aus den Messungen bei $t = 30$ Minuten

$$A - x_0 = 0{\cdot}02193,\ x_0 = 0{\cdot}07807$$

und

$$\boldsymbol{K = 6{\cdot}2 \cdot 10^{-3}}.$$

Tabelle 10.

$[Ph] = [Al] = 0{\cdot}075.$

t	$A-x$	x	k
1·00	0·0190	0·0560	
4·50	0·0145	0·0605	0·16
12·10	0·00828	0·0667	0·15
18·00	0·00545	0·0696	0·14
30·00	0·00243	0·0726	0·135

Für $t = 30$ Minuten berechnet sich

$$A - x_0 = 0{\cdot}0193,\ x_0 = 0{\cdot}0557$$

und

$$\boldsymbol{K = 6{\cdot}7 \cdot 10^{-3}}.$$

Tabelle 11.

$[Ph] = [Al] = 0{\cdot}05.$

Puffergemisch: Essigsäure 0·01, Kaliumacetat 0·25.

t	$A-x$	x	k
1·00	0·01710	0·0329	
4·50	0·01447	0·0355	0·094
12·00	0·01090	0·0391	0·076
16·00	0·00965	0·0404	0·062
30·00	0·00607	0·0439	0·066
45·00	0·00380	0·0462	0·065

Die Geschwindigkeit verläuft also hier wie in Tabelle 5 wegen der verkleinerten Wasserstoffionenkonzentration langsamer. Wir erhalten für $t = 30$ Minuten

$$A - x_0 = 0{\cdot}0159,\ x_0 = 0{\cdot}0341$$

und

$$\boldsymbol{K = 7{\cdot}3 \cdot 10^{-3}}.$$

Tabelle 12.

$[Ph] = 0{\cdot}075,\ [Al] = 0{\cdot}10.$

t	x	$A-x$	$B-x$	k
1·0	0·06127	0·0137	0·0387	
4·0	0·06672	0·00828	0·0333	0·22
8·0	0·07017	0·00483	0·0298	0·16
12·0	0·07197	0·00303	0·0280	0·13

Vergleichen wir diesen Versuch mit Tabelle 10, wo die Konzentration des Hydrazins dieselbe war, so ergibt sich, dass hier mit einer grösseren $[Al]$, die anfangs ermittelte $[Ph] = A - x$, zurückgedrängt worden ist und dass die Reaktion schneller verläuft.

Es berechnet sich

und

$$(A - x_0)(B - x_0) = 0{\cdot}000446,\ x_0 = 0{\cdot}0628$$

$$\boldsymbol{K = 7{\cdot}1 \cdot 10^{-3}}.$$

In Tabelle 13 sind die mit Piperonal bisher gewonnenen Werte der Gleichgewichtskonstante K zusammengestellt.

Tabelle 13.

Konzentration von		K
Phenylhydrazin	Aldehyd	
0·10	0·10	$6{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$
0·075	0·075	$6{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$
0·05	0·05	$7{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$
0·075	0·10	$7{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$

6. Phenylhydrazin und *p*-Chlorbenzaldehyd.

Tabelle 14.

$[Ph] = [Al] = 0{\cdot}1.$

t	$A - x$	x	k
1·00	0·0166	0·0834	
4·00	0·0124	0·0877	0·19
8·10	0·00815	0·0919	0·21
12·05	0·00580	0·0942	0·17
16·00	0·00428	0·0957	0·15
20·00	0·00311	0·0969	0·16

Es berechnet sich

und

$$A - x_0 = 0{\cdot}0153,\ x_0 = 0{\cdot}0847$$

$$\boldsymbol{K = 2{\cdot}75 \cdot 10^{-3}}.$$

Tabelle 15.

$[Ph] = [Al] = 0{\cdot}075.$

t	$A - x$	x	k
1·00	0·0143	0·0607	
4·00	0·0107	0·0643	0·19
8·00	0·00710	0·0679	0·21
12·00	0·00517	0·0698	0·16
16·00	0·00366	0·0713	0·18
20·00	0·00255	0·0725	0·18

Also

und

$$A - x_0 = 0{\cdot}0138,\ x_0 = 0{\cdot}0613$$

$$\boldsymbol{K = 3{\cdot}08 \cdot 10^{-3}}.$$

Als wahrscheinlichster Wert der Gleichgewichtskonstante für *p*-Chlorbenzaldehyd sei aus diesen zwei Bestimmungen $\mathbf{K = 2{\cdot}9 \cdot 10^{-3}}$ anzunehmen.

B. Umsetzungen zwischen einem Aldehyd und Phenylhydrazin, wenn das letzte in Überschuss vorhanden ist.

Im obigen Abschnitt A ist gezeigt worden, dass unter dem dort gewählten Konzentrationsverhältnis die Umsetzung zwischen Phenylhydrazin und einem Aldehyd mit leidlich guter Übereinstimmung über eine Zwischenstufe geht, die aus einer Verbindung von je 1 Mol der Komponente besteht. Eine sehr eigentümliche Abweichung begegnet uns aber, wenn wir auf 1 Mol Aldehyd mehr als 1 Mol Hydrazin verwenden. Wenn die Reaktion in diesem Falle nach demselben Schema wie oben verläuft, müssen die Kurven, die den Reaktionsverlauf anzeigen, in beiden Fällen denselben Verlauf haben, und ausserdem wenn die Ausgangskonzentration des Hydrazins $= [Ph]$ und die des Aldehyds $= [Al]$ ist, wo $[Ph] > [Al]$, so muss in der Reaktionsmischung immer eine Phenylhydrazinmenge vorhanden sein, die grösser als die Differenz $[Ph] - [Al]$ ist. Bei beendeter Reaktion muss eine Hydrazonmenge gleich $[Al]$ gebildet sein, und die Konzentration des Ph muss demnach während der Umsetzung von einem Wert $> [Ph] - [Al]$ bis $[Ph] - [Al]$ abnehmen.

Das ist nun nicht der Fall. Wie unten gezeigt wird, steigt die Konzentration des Hydrazins während der Reaktion von einem Wert $< [Ph] - [Al]$ bis $[Ph] - [Al]$ oder mit andern Worten, die umgesetzte Menge des Ph nimmt von den ersten bis den letzten Messungen ab.

1. Phenylhydrazin und *m*-Nitrobenzaldehyd.

Tabelle 16.

$[Ph] = 0{\cdot}1$, $[Al] = 0{\cdot}05$. Puffer wie oben.

t	$A - x$	x	k[1]
1·0	0·00808	0·0919	—
4·0	0·00780	0·0922	—
8·0	0·00828	0·0917	0·0099
15·0	0·0124	0·0876	0·0085
30·0	0·0232	0·0768	0·0090
60·0	0·0356	0·0644	0·0090
90·0	0·0404	0·0596	0·0080
120·0	0·0434	0·0566	0·0074

Graphisch dargestellt in Fig. 3, Kurve 24.

[1]) Über die Bedeutung der Konstante k vgl. S. 249.

Tabelle 17.
$[Ph] = 0.08$, $[Al] = 0.05$.

t	x
1·0	0·0725
4·0	0·0728
8·0	0·0724
15·0	0·0717
30·0	0·0680
60·0	0·0586

Graphisch Fig. 3, Kurve 25.

Tabelle 18.
$[Ph] = 0.075$, $[Al] = 0.05$.

t	x
1·0	0·0701
4·5	0·0705
15·0	0·0702
30·0	0·0695
45·0	0·0688
60·0	0·0674
90·0	0·0627
150·0	0·0598

Graphisch Fig. 3, Kurve 26.

2. Theoretisches.

Die in Abschnitt B. 1. behandelten Reaktionen stimmen insofern mit dem ersten Falle überein, dass schon nach 1 Minute nach Beginn ein grosser Bruchteil des anfangs anwesenden Phenylhydrazins umgesetzt worden ist. Es muss also auch in diesem Falle eine momentane Bildung eines Zwischenproduktes angenommen werden. Dass auch hier nicht eine Hydrazonbildung als Ursache des momentanen Hydrazinverbrauches vorliegt, geht aus der kontinuierlichen Farbenänderung der Lösung genügend deutlich hervor. Erst ganz allmählich kommt die orangerote Farbe des Nitrobenzalhydrazons zum Vorschein. Weiter müssen wir auch hier annehmen, dass sich ein Gleichgewicht einstellt zwischen Hydrazin, Aldehyd und einem Kondensationsprodukt, und dass dieses Gleichgewicht dem genannten momentanen Hydrazinverbrauch entspricht. Die Gegenwart eines Gleichgewichtes erklärt die langsame Nachabscheidung von Silber in einer mit Überschuss von ammoniakalischem Silbernitrat versetzten Probe der Reaktionsflüssigkeit, indem das Gleichgewicht sich nach links verschiebt.

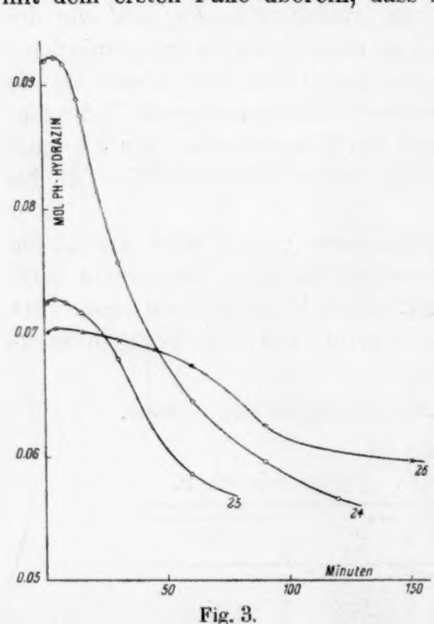


Fig. 3.

Die in Fig. 3 gezeichneten Kurven zeigen auch deutlich eine Wesensverschiedenheit von dem früher erhaltenen (Fig. 1 und 2). Diese letzten (mit $[Ph] \leqq [Al]$) steigen immer von Anfang der Reaktion bis zu Ende. Jene aber zeigen zwar im Anfang eine ganz kleine Steigung, gehen später durch ein Maximum, um dann kontinuierlich zu fallen bis zur Grenze $= [Al] = 0{\cdot}05$.

Es sind besonders zwei Punkte, die darauf hindeuten, dass unsere letzte Reaktion in der Hauptsache nach einem anderen Schema als die erste verläuft.

a) Bei derselben Konzentration von Aldehyd (0·05) bekommen wir mit einem Überschuss von Phenylhydrazin anfangs einen k l e i n e r e n Gehalt von Hydrazin, als wenn die zwei reagierenden Stoffe in äquivalenten Mengen zugegen sind. So zeigt Tabelle 16 mit den Konzentrationen $[Ph] = 0{\cdot}1$, $[Al] = 0{\cdot}05$ bei $t = 1$ Minute einen Hydrazingehalt $A - x = 0{\cdot}00808$, d. h., dass 92 % von den 2 Molen Hydrazin gebunden sind. Betrachten wir als Vergleich Tabelle 5 mit demselben Aldehyd, wo $[Ph] = [Al] = 0{\cdot}05$ war, so finden wir nach $t = 1$ Minute eine Hydrazinkonzentration $A - x = 0{\cdot}01289$, d. h. hier ist die Hydrazinkonzentration viel grösser, obgleich die Ausgangskonzentration am kleinsten war.

b) Es ist zu erwarten, dass bei Reaktionen, die nach demselben Schema verlaufen und dieselben Mengen Aldehyd, aber verschiedene Mengen Hydrazin enthalten, diejenige am schnellsten verlaufen soll, bei welcher die Konzentration des Hydrazins am grössten ist. Das ist bei den drei letzten angeführten Versuchen auch der Fall. Vergleichen wir aber diese Versuche mit Tabelle 5, so ergibt sich, dass dort die Geschwindigkeit am grössten ist, obgleich die Hydrazinkonzentration am kleinsten ist. Der Geschwindigkeitsunterschied ist in Wirklichkeit noch viel grösser, weil in Tabelle 5 durch Zusatz von mehr Kaliumacetat die H-Ionenkonzentration und damit die Geschwindigkeit weiter herabgedrückt worden ist.

Es gilt jetzt, eine annehmbare Erklärung für den zweiten Verlauf der Reaktion zu finden. Wie schon bemerkt ist, trifft es mitunter ein, wenn die Anfangskonzentration des *Ph* grösser als die des Aldehyd ist, dass im Anfang der Umsetzung auf Aldehyd gerechnet mehr als 1 Mol (fast bis 2 Mol) Phenylhydrazin verbraucht ist. Wir müssen deshalb annehmen, dass in diesem Falle (in der Hauptsache nach wenigstens) ein zweiter Zwischenkörper gebildet ist und zwar am einfachsten einer aus 2 Mol Hydrazin und 1 Mol Aldehyd etwa in folgender Weise

$$2\,C_6H_5.NH.NH_2 + C_6H_5.CHO \rightleftarrows \begin{matrix} C_6H_5.NH.NH \\ C_6H_5.NH.NH \end{matrix}\!\!>\!CH.C_6H_5 + H_2O. \quad (3)$$

Dieses Zwischenprodukt spaltet sich dann in Phenylhydrazon und Phenylhydrazin:

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH.NH \\ C_6H_5.NH.NH \end{matrix}\!\!>\!CH.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.NH.N:CH.C_6H_5 + C_6H_5.NH.NH_2. \quad (4)$$

Mischen wir 2 Mol *Ph* und 1 Mol *Al*, bildet sich momentan der Körper *M*, und ist das Gleichgewicht ziemlich weit nach rechts verschoben, wird fast die ganze Menge des Hydrazins verbraucht; nun fängt aber *M* an nach Gleichung (4) sich mit messbarer Geschwindigkeit zu zersetzen, wodurch Phenylhydrazin wieder freigemacht wird.

Wir können aber unsere Mischung nur auf Hydrazin analysieren. Diese ermittelte Hydrazinmenge ist eine Summe von den in jedem Moment noch unverbrauchten und von den wieder freigewordenen Mengen. Die in Fig. 3 gezeichneten Kurven steigen im Anfang ein wenig; das würde bedeuten, hier überwiegt Reaktion 3, es wird in jedem Moment mehr Hydrazin von Aldehyd gebunden als von *M* durch Reaktion (4) wieder freigemacht wird. Die Konzentration des Hydrazins und demnach auch die Geschwindigkeit von Reaktion 3 nimmt infolgedessen ab und nach einer Weile gehen beide Reaktionen gleich schnell, die Kurve hat ihr Maximum erreicht. Von jetzt an überwiegt Reaktion 4 und die Kurve sinkt. Wir haben demnach hier mit zwei konsekutiven Simultanreaktionen zu tun. Solche Reaktionen, die ja in mehreren Fällen genau untersucht sind[1]), führen zu derartigen Reaktionskurven, die als Summationskurven aufgefasst werden müssen. Die vollständige mathematische Behandlung konsekutiver Reaktionen stösst für praktische Zwecke wenigstens auf grosse Schwierigkeiten. Da im vorliegenden Falle die Verhältnisse in der Tat noch komplizierter sind, scheint eine solche undurchführbar, und ich will mich bis weiter begnügen, unten die Messungsergebnisse mitzuteilen, um die angeführte Theorie zu bestärken.

Laut oben erwähnten Annahmen haben wir also in der Lösung

[1]) Vgl. z. B. die Einwirkung von Kaliumpersulfat auf phosphoriger Säure bei Gegenwart von Jodwasserstoff, Price, Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 476 (1898); Federlin, Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 565 (1902). Vgl. auch die Abklingungskurven bei den radioaktiven Umwandlungen, ausführlich behandelt bei Rutherford, Radioaktivität. Marx, Handbuch der Radiologie.)

von Phenylhydrazin und Aldehyd im Moment des Zusammengiessens folgende Gleichgewichte:

$$Ph + Al \rightleftarrows K \quad \text{(I)}$$

$$K + Ph \rightleftarrows M. \quad \text{(II)}$$

Es gelten also

$$\frac{[Ph][Al]}{[K]} = C_1,$$

$$\frac{[K][Ph]}{[M]} = C_2.$$

Diese Gleichgewichte erinnern ungezwungen an die Dissoziation einer zweibasischen Säure:

$$H_2S \rightleftarrows H^{\cdot} + HS' \quad \text{(I a)}$$

$$HS' \rightleftarrows H^{\cdot} + S'', \quad \text{(II a)}$$

und ein Vergleich dieser beiden Analogien kann möglicherweise dazu beitragen, die zwei verschiedenen Reaktionskurven der Hydrazonbildung zu beleuchten.

Bei einer zweibasischen Säure, wo der Unterschied der primären und sekundären Dissoziationskonstanten einigermassen gross ist, haben wir in einer „alkalischen" Lösung hauptsächlich mit Gleichgewicht (IIa) zu tun, während in „saurer" Lösung fast nur (Ia) zur Geltung kommt. In Lösungen von grossem p_H sind fast nur S''-Ionen vorhanden, während $[H_2S]$ und $[HS]$ verschwindend klein sind; bei einem mittleren Wert von p_H sind $[S]$ und $[H_2S]$ klein, $[HS]$ aber gross und schliesslich bei kleinem p_H überwiegt $[H_2S]$ [1]).

Im vorliegenden Falle gilt prinzipiell dasselbe. Gehen wir von einem bestimmten $[Al]$ aus und setzen steigende Mengen Hydrazin hinzu, so herrscht anfangs hauptsächlich nur Gleichgewicht I, so dass wir, wie in Abschnitt A, andere Möglichkeiten ausser Betracht lassen können. Mit steigender $[Ph]$ überwiegt schliesslich Gleichgewicht II und wir haben jetzt die in Tabellen 16, 17 und 18 beschriebenen Fälle vor uns.

Aus Fig. 3, Kurve 24, 25 und 26 geht hervor, dass, je grösser das Verhältnis $\frac{[Ph]}{[Al]}$ wird (in den angeführten Beispielen 1·5, 1·6 und 2·0), je mehr *Ph* ist zu Anfang umgesetzt, also je mehr hat sich das Gleichgewicht zugunsten des Zwischenproduktes *M* verschoben und je steiler

[1]) Vgl. die übersichtlichen graphischen Darstellungen bei Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, 2. Aufl., S. 47, und Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 220 (1923).

fällt die Kurve vom Anfangswert hinab. — Bei dem Versuch in Tabelle 5, wo $\frac{[Ph]}{[Al]} = 1$, haben wir eine steigende Kurve, also Gleichgewicht I regiert. In dem noch nicht untersuchten Konzentrationsintervall $\frac{Ph}{Al} = 1{\cdot}6$ bis $1{\cdot}0$, ist demnach eine „Inflexionskonzentration" zu erwarten, wo beide Gleichgewichte sich gleich stark beteiligen.

Was schliesslich die Konstitution des Zwischenkörpers M betrifft, habe ich diesen als eine Benzalhydrazoverbindung aufgefasst. Ich muss doch ausdrücklich hervorheben, dass diese Formel nur als schematisch zu betrachten ist.

Doch ist es vom rein chemischen Standpunkt aus sehr plausibel, dass ein solcher Körper sehr unbeständig sein soll. Zwei Aminogruppen an denselben Kohlenstoffatom gebunden geben offenbar (wenn keine negative Gruppen, z. B. eine Karbonylgruppe vorhanden sind) ein sehr labiles Gebilde. So ist das Methylendiamin[1]), $CH_2(NH_2)_2$ in Substanz nicht isolierbar. Dasselbe gilt aller Wahrscheinlichkeit nach in noch höherem Grade von den entsprechenden Hydrazinverbindungen.

Präparativ lässt sich die Sache zur Zeit nicht prüfen, da Verbindungen dieses Typus nicht bekannt sind. Der nächste Analogon ist das Diphenylkarbazid $(C_6H_5.NH.NH)_2CO$ bzw. seine Derivate. Dass die Hydrazonbildung, wie wir haben annehmen müssen, über zwei Zwischenprodukte geht, hat ja an und für sich nichts befremdendes. Die angenommenen Reaktionen zwischen Phenylhydrazin und einem aromatischen Aldehyd bieten eine gewisse Analogie zu der von Cornelson und Kostanecki[2]) studierten Einwirkung von Acetophenon auf Salicylaldehyd, die je nach den verwendeten Mengenverhältnissen hauptsächlich nach (5) oder (6) verläuft

$$\left.\begin{aligned} &HO.C_6H_4.CHO + CH_3.CO.C_6H_5 \\ &\qquad = [HO.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CO.C_6H_5] \\ &\qquad = HO.C_6H_4.CH : CH.CO.C_6H_5 \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

$$\left.\begin{aligned} &HO.C_6H_4.CHO + 2\,CH_3.CO.C_6H_5 \\ &\qquad = HO.C_6H_4.CH\begin{matrix} \diagup CH_2.CO.C_6H_5 \\ \diagdown CH_2.CO.C_6H_5. \end{matrix} \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

---

1) Einhorn, Mauermayer, Ann. d. Chemie **343**, 306 (1905). — Knudsen, Ber. **47**, 2698 (1914).

2) Ber. **29**, 240 (1896).

Wir haben hier ganz wahrscheinlich mit entsprehenden Gleichgewichtsverhältnissen wie oben zu tun; die genaue Untersuchung dieses Systems steht aber noch aus.

Bei dem Versuch in Tabelle 16 ist am Anfang der Reaktion auf 1 Mol Aldehyd fast 2 Mol Phenylhydrazin verbraucht worden. Wenn, wie wir angenommen haben, eine Verbindung $2\,Ph.Al$ gebildet ist, so ist also das Gleichgewicht sehr weit zugunsten dieser Verbindung verschoben. Die später stattfindende Reaktion ist die Spaltung dieses Zwischenkörpers, die nach einer monomolekularen Reaktion verlaufen muss. Wir würden also erwarten können, wenigstens in dem letzteren Teil der Reaktion einigermassen gute monomolekulare Konstanten bekommen zu können. Das ist auch tatsächlich der Fall. Die Ausgangskonzentration des Hydrazins ist in dem erwähnten Beispiel 0·1 und die des Aldehyds 0·05. Rechnen wir damit, dass bei der Zeit Δt die Konzentration des Zwischenkörpers 0·05 ist, dann ist seine Konzentration bei einer beliebigen Zeit $t_1 = x_1 - 0{\cdot}05$, wenn x_1 die bei derselben Zeit verbrauchte Hydrazinmenge bezeichnet. Wir bekommen also als Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante

$$k = \frac{1}{t_1} \log \frac{0{\cdot}05}{x_1 - 0{\cdot}05}\,.$$

Die daraus berechneten Werte sind unter k in der Tabelle 16 angeführt. Die Übereinstimmung ist mit Rücksicht auf die gemachte Approximation ziemlich gut.

3. Phenylhydrazin und Piperonal.

Tabelle 19.
$[Ph] = 0{\cdot}1$, $[Al] = 0{\cdot}05$.
Puffer wie vorher.

t	x
1·0	0·0637
3·0	0·0455
4·0	0·0365
5·5	0·0340
7·0	0·0378
10·0	0·0435
14·0	0·0472
25·0	0·0504

Graphisch in Fig. 4, Kurve 27.

Tabelle 20.
$[Ph] = 0{\cdot}0875$, $[Al] = 0{\cdot}05$.

t	x
1·0	0·0555
2·5	0·0415
3·5	0·0301
7·0	0·0375
10·0	0·0393
14·0	0·0457
25·0	0·0492

Die Kurve zur Tabelle 20 verläuft ganz ähnlich und parallel der Kurve 27, ist aber, um die Übersichtlichkeit nicht zu stören, in der Figur weggelassen.

Tabelle 21.
$[Ph] = 0.075$,
$[Al] = 0.05$.

t	x
1·0	0·0446
2·5	0·0388
4·0	0·0202
5·5	0·0247
8·0	0·0294
12·0	0·0370
16·0	0·0416
25·0	0·0472

Graphisch in Fig. 4, Kurve 29.

Tabelle 22.
$[Ph] = 0.0667$,
$[Al] = 0.05$.

t	x
1·0	0·0412
2·5	0·0405
4·0	0·0371
5·5	0·0250
7·0	0·0308
10·0	0·0345
15·0	0·0379
25·0	0·0418

Tabelle 23.
$[Ph] = 0.1$,
$[Al] = 0.075$.

t	x
1·0	0·0724
4·0	0·0558
5·5	0·0481
8·0	0·0503
13·0	0·0602
18·0	0·0682
25·0	0·0732

Graphisch in Fig. 4, Kurve 31.

Bei diesen Umsetzungen zwischen Phenylhydrazin und Piperonal haben wir also, wie es in Fig. 4 zusammengestellt ist, eine Kurvenserie erhalten, die alle denselben charakteristischen Verlauf zeigen, aber die, wie beim Nitrobenzaldehyd, ganz abweichend sind von denen, wo das Aldehyd in Überschuss vorhanden war. Der besseren Übersicht wegen sind auch diese letzteren in der Figur als schmale Linien eingezeichnet.

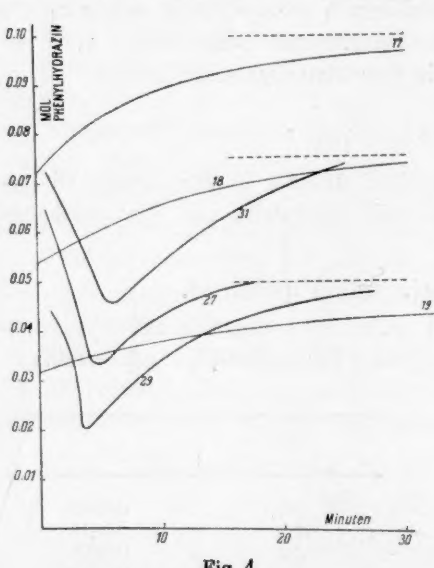


Fig. 4.

Es bezieht sich also Kurve 17 auf Tabelle 9,

$[Ph] = 0.1, \quad [Al] = 0.1,$

Es bezieht sich also Kurve 18 auf Tabelle 10,

$[Ph] = 0.075, \quad [Al] = 0.075,$

Es bezieht sich also Kurve 19 auf Tabelle 11,

$[Ph] = 0.05, \quad [Al] = 0.05.$

Die schmaleren punktierten Linien des Diagramms bezeichnen diejenigen Grenzwerte der Konzentration, gegen welche die Umsetzung in den verschiedenen Fällen strebt.

Es geht aus den Versuchen auch hier hervor, dass im Moment des Zusammengiessens der Aldehyd- und Hydrazinlösung eine momentane Reaktion stattfindet, die einen erheblichen Teil des Hydrazins ver-

braucht, und diese gebundene Hydrazinmenge ist mitunter, in Äquivalenten gerechnet, grösser als das anwesende Aldehyd, warum auch hier offenbar ein Zwischenkörper aus 2 Mol Hydrazin und 1 Mol Aldehyd angenommen werden muss. Alle Kurven nähern sich gegen Ende der Reaktion einem Wert gleich $[Al]$ in Übereinstimmung mit der Erfahrung, dass am Ende eine Menge Hydrazon gebildet ist $= [Al]$ und, dass der Überschuss des Phenylhydrazins frei als solches in der Lösung wieder vorhanden ist.

Die Ausgangskonzentration von *Ph* und *Al* sei wie früher *A* und *B*. Bei der Zeit Δt ist dann

$$C_{Ph} = A - x_0$$

$$C_{Al} = B - \frac{x_0}{2}$$

$$C_M = \frac{x_0}{2}$$

und bei der Zeit t

$$C'_{Ph} = A - x$$

gleich von der anfangs vorhandenen *Ph* noch übrig gebliebene Menge

$$C_{Al} = B - \frac{x}{2}$$

$$C_M = y$$

$$C_{Hy} = z$$

$$C''_{Ph} = z$$

gleich durch Zersetzung von *M* zurückgebildetes *Ph*.

Die in jedem Augenblick durch Analyse gefundene *Ph* ist demnach

$$C'_{Ph} + C''_{Ph} = A - x + z.$$

Die gefundenen Kurven von der umgesetzten Menge *Ph* seien also Funktionen von $x - z$. Nun ist offenbar

$$z = \frac{x}{2} - y.$$

Unsere Resultantkurven sind also Funktionen von

$$\frac{x}{2} + y$$

oder

$$2y + z.$$

Solche Resultantkurven können sowohl ein Maximum als ein Minimum aufzeigen. Die Gestalt hängt in jedem Falle von den relativen Geschwindigkeiten der Partialreaktionen ab und kann eo ipso von einem Aldehyd zu dem andern wechseln.

4. Phenylhydrazin und *p*-Chlorbenzaldehyd.

Tabelle 24. $[Ph] = 0.1$, $[Al] = 0.05$.

t	x
1.0	0.0590
2.5	0.0575
4.0	0.0530
5.5	0.0492
7.0	0.0508
8.5	0.0506

Graphisch in Fig. 5, Kurve 32.

Tabelle 25. $[Ph] = 0.0875$, $[Al] = 0.05$.

t	x
1.0	0.0517
2.5	0.0496
4.0	0.0471
5.5	0.0469
7.0	0.0489
9.0	0.0511
12.0	0.0509

Graphisch in Fig. 5, Kurve 33.

Tabelle 26. $[Ph] = 0.075$. $[Al] = 0.05$.

t	x
1.0	0.0468
2.5	0.0456
4.0	0.0466
5.5	0.0491
7.0	0.0496
9.0	0.0503
12.0	0.0503

Graphisch in Fig. 5, Kurve 34.

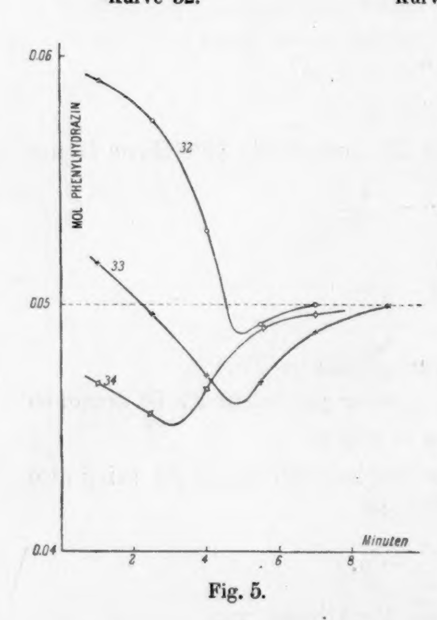


Fig. 5.

Wie übersichtlich aus Fig. 5 hervorgeht, verlaufen die Reaktionskurven in diesem System in Übereinstimmung mit dem vorigen, doch geht die Reaktion schneller zu Ende.

IV. Umsetzung zwischen einem Keton (Acetophenon) und Phenylhydrazin.

A. Die reagierenden Verbindungen liegen in äquivalenten Mengen oder das Keton liegt in Überschuss vor.

Die Umsetzung zwischen Phenylhydrazin und Acetophenon führt zur Bildung von Acetophenonphenylhydrazon[1]):

$$C_6H_5.NH.NH_2 + CH_3.CO.C_6H_5 = C_6H_5.NH.N:C(CH_3).C_6H_5.$$

Wie aus der präparativen Chemie bekannt ist, verläuft die Entstehung von Ketonhydrazon viel langsamer als die des Aldehydhydrazons. Die reaktionskinetische Verfolgung der fraglichen Reaktion hat auch gezeigt, dass bei Verwendung derselben Wasserstoffionenkonzentration die Umsetzung mit Acetophenon etwa 4—5 mal langsamer geht als mit den oben benutzten Aldehyden. Es ist auch ein anderer wich-

1) Reissenegger, Ber. **16**, 662 (1883).

tiger Unterschied der beiden Reaktionen zu bemerken. Während bei den Aldehyden ein genau bestimmbares Gleichgewicht zwischen den reagierenden Stoffen und eines Zwischenkörpers vorhanden war, ist das hier nicht der Fall, oder wahrscheinlich richtiger, das Gleichgewicht ist so weit zugunsten der Keton-Hydrazinseite verschoben, dass wir innerhalb der Messungsgenauigkeit nichts von einem Zwischenkörper bemerken.

Die Reaktion verläuft streng nach dem Gesetz einer bimolekularen Reaktion. Die in unten angeführten Tabellen erwähnte Konstante k ist also nach den bekannten bimolekularen Formeln berechnet:

$$k = \frac{x}{A \cdot t(A - x)}$$

oder

$$= \frac{1}{t(A - B)} \ln \frac{B(A - x)}{A(B - x)}.$$

Tabelle 27.

$[Ph] = [\text{Keton}] = 0{\cdot}1$. Puffer wie früher.

t	$A - x$	x	k
1·0	0·0939	0·0061	—
35·0	0·0504	0·0496	0·28
60·0	0·0385	0·0615	0·27
90·0	0·0317	0·0683	0·24
115·0	0·0284	0·0716	0·25
		Mittel:	0·26

Tabelle 28.

$[Ph] = [\text{Keton}] = 0{\cdot}075$.

t	$A - x$	x	k
1·0	0·0685	0·0065	—
65·0	0·0318	0·0432	0·28
90·0	0·0278	0·0472	0·25
120·0	0·0245	0·0505	0·23
150·0	0·0193	0·0558	0·26
180·0	0·0173	0·0577	0·25
210·0	0·0161	0·0589	0·23
		Mittel:	0·25

Tabelle 29. $[Ph] = [\text{Keton}] = 0{\cdot}06$.

t	$A-x$	x	k
1·0	0·0562	0·0038	—
30·0	0·0420	0·0180	0·24
60·0	0·0326	0·0274	0·23
80·0	0·0296	0·0304	0·21
120·0	0·0247	0·0353	(0·20)
150·0	0·0184	0·0417	0·25
160·0	0·0175	0·0425	0·25
		Mittel:	0·23

Stellt man den letzten Versuch graphisch dar, sieht man, dass sämtliche Punkte mit Ausnahme von $t = 120$ sehr gut auf eine kontinuierliche Kurve fallen. Dieser ausfallende etwas zu niedrige Wert besitzt wahrscheinlich einen zufälligen Titrierungsfehler, und ist in dem Mittelwert nicht mitberechnet.

Tabelle 30. $[Ph] = [\text{Keton}] = 0{\cdot}05$.
Puffer: Essigsäure 0·01. Kaliumacetat: 0·25.

t	$A-x$	x	k
1·0	0·0487	0·0013	—
25·0	0·0418	0·0082	0·16
60·0	0·0336	0·0164	0·16
91·0	0·0299	0·0211	0·16
120·0	0·0256	0·0244	0·16
150·0	0·0232	0·0268	0·15
180·2	0·0218	0·0282	0·14
250·0	0·0179	0·0321	0·14
		Mittel:	0·15

In diesem Falle verläuft also die Umsetzungsgeschwindigkeit viel langsamer wegen der durch den vermehrten Zusatz von Kaliumacetat hervorgerufenen Erniedrigung der Wasserstoffionenkonzentration (vgl. Versuch in Tabelle 5 und 11).

Tabelle 31. $[Ph] = 0{\cdot}05$, $[\text{Keton}] = 0{\cdot}10$.

t	$A-x$	x	$B-x$	k
1·1	0·0460	0·0040	0·0960	—
30·0	0·0259	0·0241	0·0759	0·26
45·0	0·0208	0·0292	0·0708	0·24
60·0	0·0158	0·0343	0·0658	0·25
75·0	0 0132	0·0368	0·0632	0·23
90·0	0·0102	0·0399	0·0602	0·24
			Mittel:	0·24

Als Mittelwert sämtlicher mit Acetophenon gemachten Messungen, wo dasselbe Puffergemisch (Essigsäure 0·01, K-Acetat 0·1) benutzt worden ist, ergibt sich

$$\mathbf{k = 0{\cdot}24_5 \pm 0{\cdot}02.}$$

Die mitgeteilten Messungen zeigen mit einer sehr guten Genauigkeit, dass wir hier mit einer reinen bimolekularen Reaktion zu tun haben. Nun ist wohl kaum anzunehmen, dass die Hydrazonbildung der Ketone prinzipiell anders verlaufen sollte als die der Aldehyde (Hydrazin in beiden Fällen in äquivalenten Mengen oder in Unterschuss). Wahrscheinlich ist also, dass sich auch hier die Reaktion folgendermassen abspielt:

$$C_6H_5.NH.NH_2 + CH_3.CO.C_6H_5 \rightleftarrows C_6H_5.NH.NH.\underset{\displaystyle CH_3}{C}(OH).C_6H_5. \quad \mathrm{I}$$

$$C_6H_5.NH.NH.\underset{\displaystyle CH_3}{C}(OH).C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.NH.N:C(CH_3).C_6H_5 + H_2O, \quad \mathrm{II}$$

aber, dass das Gleichgewicht der Reaktion I sehr weit nach links verschoben ist und dass die Geschwindigkeit von Reaktion II verhältnismässig gross ist, so dass nur die erste ordnungsbestimmend wird. Dass auch bei dem Keton Zwischenkörper entstehen und zwar ganz analog von denen, die wir bei den Aldehyden haben annehmen müssen, geht deutlich aus dem folgenden Abschnitt hervor (IV, B).

Aldehyde und Ketone addieren bekanntlich Natriumbisulfit, die ersteren leicht, die letzteren oftmals so träge, dass die reinen Additionsverbindungen nicht isoliert werden können. Die Untersuchungen von Stewart[1]) haben gezeigt, dass wir hier mit einem wahren Gleichgewicht zu tun haben. Bei den Aldehyden ist das Gleichgewicht mehr zugunsten der Additionsverbindung verschoben. So war unter seinen Versuchsbedingungen bei Acetaldehyd das Gleichgewicht bei einem Bisulfitverbrauch von 88·7 % erreicht, während Pinakolin (Methyltertiärbutyl-keton) nur 5·6 % verbrauchte. Die Analogie der Bisulfitaddition mit vorliegender Hydrazinreaktion ist offenbar.

Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration. In dem fraglichen Fall wo wir, so viel wie wir beurteilen können, mit einem praktisch ungestörten Reaktionsverlauf zu tun haben, ergibt sich aus den Geschwindigkeitsmessungen mit zwei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen ein Verhältnis der Konstanten in den beiden Fällen $= \frac{0{\cdot}15}{0{\cdot}24} = 0{\cdot}63$. Bei der eingangs mitgeteilten Umsetzung

[1]) Soc. 87, 185 (1905).

zwischen *m*-Nitrobenzaldehyd und Phenylhydrazin waren auch Bestimmungen bei genau denselben $H^{\cdot}$-Konzentrationen ausgeführt. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten ist dabei $= \frac{0.085}{0.13} = 0.65$ gefunden. Da wir wohl annehmen müssen, dass die H-Ionen beide Reaktionen ebenso stark katalysieren, und zwar proportional ihrer Konzentration [1]) oder Aktivität, so deutet diese gute Übereinstimmung ebenfalls darauf hin, dass die bei den Aldehyden durch mathematische Extrapolation gefundenen Werte der Konstante ziemlich wahrscheinlich sein dürften.

B. Umsetzung mit Überschuss von Phenylhydrazin.

Tabelle 32.

$[Ph] = 0.10$, $[\text{Keton}] = 0.05$. Puffer wie gewöhnlich.

t	$A-x$	x	$B-x$	$k_{\prime}$	$k_{\prime\prime}$	$k_{\prime\prime\prime}$	k_s
5.0	0.0859	0.0141	0.0359	(0.029)	0.70	17.2	
8.0	0.0823	0.0177	0.0323	0.021	0.59	15.2	13
11.2	0.0785	0.0215	0.0285	0.022	0.57	15.6	18
14.2	0.0765	0.0235	0.0265	0.020	0.52	14.8	16
18.0	0.0725	0.0275	0.0225	0.019	0.53	16.4	21
22.0	0.0684	0.0316	0.0184	0.020	0.57	20.0	27
26.0	0.0666	0.0334	0.0166	0.019	0.53	20.4	22
31.0	0.0634	0.0366	0.0134	0.019	0.56	24.0	44
37.0	0.0608	0.0392	0.0108	0.018	0.56	28.0	48
42.0	0.0582	0.0418	0.0082	0.019	0.61	36.4	100

Aus diesem Versuch geht hervor, dass bei Verwendung von Hydrazin in Überschuss (> 1 Mol auf 1 Mol Aldehyd) die Reaktion auf eine andere Weise verläuft als wenn $[Ph] \leqq [Al]$ ist. Wir begegnen also hier einer ähnlichen Anomalie wie bei den Aldehyden, nur dass die Reaktionsverhältnisse bei dem Keton, wegen der Abwesenheit eines (messbaren) Gleichgewichts, sich einfacher gestaltet. Berechnen wir den letzten Versuch mit Hilfe einer bimolekularen Formel, bekommen wir keine verwendbare Konstante. Die Grössenordnung der erhaltenen $k_{\prime\prime}$-Werte (durchschnittlich 0.6) stimmt mit dem früheren Werte (0.24) auch nicht überein. Vergleichen wir Tabelle 32

$([Ph] = 0.1, \quad [\text{Keton}] = 0.05)$

mit Tabelle 31

$([Ph] = 0.05, \quad [\text{Keton}] = 0.1)$

[1]) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 226 (1889); Palmaer, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 492 (1894).

so wäre zu erwarten, wenn beide Reaktionen nach dem bimolekularen Schema verlaufen, dass die Umsetzung in beiden Fällen gleich schnell vonstatten geht, und die graphisch gezeichneten Zeitkurven einander decken sollten. Das ist aber nicht der Fall.

Aus diesen Tatsachen müssen wir annehmen, dass bei Verwendung von Hydrazinüberschuss, der in Abschnitt IV A skizzierte Reaktionsverlauf ganz in den Hintergrund tritt. Es muss die Bildung eines neuen Zwischenkörpers ordnungsbestimmend sein. Bei den Aldehyden ging aus den im Moment des erreichten Gleichgewichts verbrauchten Mengen hervor, dass das Zwischenprodukt die Zusammensetzung $2Ph.Al$ haben sollte. Wir nehmen auch hier einen analogen Verlauf an und zwar:

$$\left.\begin{array}{l} 2\,C_6H_5.NH.NH_2 \\ \quad + CH_3.CO.C_6H_5 \rightleftarrows \begin{array}{c} C_6H_5.NH.NH \\ C_6H_5.NH.NH \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{c} CH_3 \\ C_6H_5 \end{array} + H_2O \end{array}\right\} \quad \text{I.}$$

$$\left.\begin{array}{l} \begin{array}{c} C_6H_5.NH.NH \\ C_6H_5.NH.NH \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{c} CH_3 \\ C_6H_5 \end{array} \rightarrow C_6H_5.NH.N:C<\!\!\begin{array}{c} CH_3 \\ C_6H_5 \end{array} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + C_6H_5.NH.NH_2. \end{array}\right\} \quad \text{II.}$$

Die Zeitkurve geht von Origo aus, das heisst, das Gleichgewicht I. ist sehr weit nach links verschoben. Je nach der relativen Geschwindigkeit von I. und II. haben wir eine trimolekulare oder monomolekulare Reaktion zu erwarten. Die entsprechenden Konstanten sind in der Tabelle unter $k_{,,,}$ bzw. $k_{,}$ berechnet. Wie ersichtlich, tritt das ziemlich eigentümliche Verhalten ein, dass in der ersten Hälfte der Reaktion die $k_{,,,}$-Werte, in der zweiten Hälfte die $k_{,}$-Werte untereinander die beste Übereinstimmung zeigen. Dass könnte möglicherweise bedeuten, dass die absoluten Geschwindigkeiten von I. und II. einander so nahe liegen, dass wegen der veränderten Konzentrationsverhältnisse anfangs I. später II. ordnungsbestimmend wird. Da indessen die $k_{,}$-Werte über den grössten Teil des Reaktionsverlaufes die beste Übereinstimmung zeigen (mit Ausnahme des ersten Wertes sogar eine sehr gute Zusammenstimmung) ist wohl Reaktion II. als ordnungsbestimmend anzunehmen. Es ist doch für dieses System ein weiteres Material bedürftig.

Da A die Anfangskonzentration des Hydrazins ist und $A - 0{\cdot}05$ die Endkonzentration des Hydrazins sind die $k_{,}$-Werte aus der Formel

$$k_{,} = \frac{1}{t} \log \frac{A - 0{\cdot}05}{A - 0{\cdot}05 - x} = \frac{1}{t} \log \frac{B}{B - x}$$

berechnet.

Aus einigen hier nicht angeführten Versuchen mit variierenden Konzentrationsverhältnissen lässt sich die Reaktionsordnung (n) mit Hilfe der bekannten Formel

$$n = 1 + \frac{\log t_1 - \log t_2}{\log c_2 - \log c_1}$$

zu 5·67 berechnen. Da die Versuche wegen sekundärer Reaktion (vgl. Abschnitt IV, A.) wahrscheinlich sehr ungenau sind, lege ich auf diese Zahl keinen Wert. Da es aber vom konstitutions-chemischen Standpunkt aus sich gut denken lässt, dass die Reaktion wirklich hexamolekular verläuft (indem 3 Mol Hydrazin mit 3 Mol Acetophenon einen heterozyklischen Zwischenkörper gibt) habe ich das Material von diesem Gesichtspunkt aus durchgerechnet. Die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x)^3 (B-x)^3$$

gibt folgendes Integral:

$$kt = \frac{6}{(A-B)^5} \ln \frac{A-x}{B-x} + \frac{3(2x-A-B)}{(A-B)^4 (A-x)(B-x)}$$
$$- \frac{2x-A-B}{2(A-B)^2 (A-x)^2 (B-x)^2} + \frac{1}{(A-B)^4} \left[\frac{6}{A-B} \ln \frac{A}{B} \right.$$
$$\left. + \frac{(A+B)(A-B)^2 - 6AB(A+B)}{2A^2B^2} \right].$$

Man erhält aber auf diese Weise keine gut verwendbare Konstante.

Nach den erwähnten Gleichungen soll also während der Reaktion Phenylhydrazin zurückgebildet werden. Betrachten wir die Umsetzung als trimolekular, so sind anfangs die reagierenden Stoffe reaktionsäquivalent. Gegen Ende der Reaktion sind sie es aber nicht mehr, sondern die Konzentration des *Ph* steigt fortwährend im Verhältnis zu der des Ketons. Bei einer reinen trimolekularen Reaktion ändert sich während der Umsetzung das Verhältnis $\frac{A}{B}$ immer auf dieselbe Weise, abhängend von den Anfangswerten A und B. Hier sind die Bedingungen abweichend, da das Verhältnis $\frac{\text{Hydrazin}}{\text{Keton}}$ immer grösser wird, als die Formel voraussetzt. Um diese Abweichungen zu korrigieren, können wir das Intervall zwischen jeder Titrierung als einen Versuch betrachten. Sei Δx die in dem Intervall $t_m - t_n$ verbrauchte Hydrazin-

menge, so erhalten wir aus der bekannten Formel einer trimolekularen Reaktion

$$k = \frac{1}{t_m - t_n} \cdot \frac{1}{[(A - x_m) - (B - x_m)]^2} \left[\frac{\{(A - x_n) - (B - x_m)\} \varDelta x}{(B - x_m)(B - x_n)} + \ln \frac{(A - x_m)(B - x_n)}{(B - x_m)(A - x_n)} \right].$$

Die Übereinstimmung dieser „Konstante“ (in der Tabelle als k_s angeführt) ist noch schlechter als bei $k_{\prime\prime\prime}$, was darauf hindeutet, dass, wenn die Reaktion wirklich die angeführten Schemata durchläuft, nur Reaktion 2 ordnungsbestimmend ist.

Zusammenfassung.

Um den Reaktionsmechanismus der Umsetzung zwischen Phenylhydrazin- und Karbonylverbindungen klarzulegen, sind einige solche Reaktionen kinetisch verfolgt.

1. Bei Verwendung der Leitfähigkeitsmethode konnte keine sichere Schlussfolgerung gezogen werden. Das Beobachtungsmaterial zeigt nur, dass die Reaktion sehr kompliziert verlaufen muss.

2. Zur genauen Verfolgung der Umsetzung wurde eine Titrationsmethode mit Silbernitrat ausgearbeitet.

3. Die Reaktion mit den untersuchten aromatischen Aldehyden verläuft verschieden, je nachdem das Hydrazin in Unterschuss oder Überschuss verwendet wird. Es stellt sich immer ein momentanes Gleichgewicht ein zwischen den Komponenten und einem Zwischenkörper. Im ersten Falle geht die Reaktion dann nach einer monomolekularen Reaktion weiter, indem der Zerfall des Zwischenprodukts ordnungsbestimmend wird; im letzten Fall nach einem sehr komplizierten Verlauf, wo die Zeitkurve ein Maximum oder ein Minimum zeigt, was darauf hindeutet, dass zwei konsekutive Simultanreaktionen sich abspielen.

4. Acetophenon gibt mit Phenylhydrazin im Gegensatz zu den Aldehyden kein momentanes (messbares) Gleichgewicht. Ist das Hydrazin im Unterschuss oder in einer äquivalenten Menge vorhanden, verläuft die Umsetzung nach dem bimolekularen Schema; mit Überschuss von Phenylhydrazin ist die Reaktion wahrscheinlich monomolekular.

Drontheim, Phys.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule.

Über die Auflösung des Bleies in den alkalischen Laugen mittels Sinuswechselstrom.

Von

Franz Jirsa und Jaroslaus Fabinger.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 1. 24.)

Einleitung.

Zum Studium der Auflösung eines Metalles mittels Wechselstrom ist die Kenntnis der Anodenverhältnisse bei der Gleichstromelektrolyse unerlässlich. In unserem Falle handelt es sich um Auflösung von Blei in alkalischer Lauge. Diesbezüglich konstatierten zuerst Elbs und Forssel[1]), dass bei niedrigen Stromdichten das Blei zweiwertig in Lösung geht, während es sich bei höheren Stromdichten mit einer Schicht von Bleidioxyd bedeckt, die Anode passiv wird und die durch den Strom geleistete Arbeit durch Sauerstoffentwicklung konsumiert wird. G. Grube[2]) studierte von neuem die Anodenauflösung des Bleies in Alkalilauge, und fand als primären Prozess bei einem Potential von $E_h = -0{\cdot}5-0{\cdot}6$ Volt den Vorgang

$$Pb + 2\oplus \rightarrow Pb^{\cdot\cdot}. \tag{1}$$

Bei geringerer Stromdichte tritt Blei zweiwertig glatt in Lösung. Sekundär reagieren $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen mit Hydroxylionen:

$$Pb^{\cdot\cdot} + 4\,OH' = PbO_2'' + 2\,H_2O \tag{2}$$

und entsteht eine Lösung von Alkaliplumbit. Die $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen werden jedoch weiter oxydiert

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2\oplus \rightarrow Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \tag{3}$$

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 760 (1902).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 273 (1922).

und $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen wiederum reagieren mit OH'-Ionen

$$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6\,OH' = PbO_3'' + 3\,H_2O \qquad (4a)$$

oder

$$PbO_2'' + 2\,OH' + 2\oplus \rightarrow PbO_3'' + H_2O. \qquad (4b)$$

Als Endprodukt der Anodenauflösung von Blei in Lauge ist also Alkaliplumbat aufzufassen. Dieses aber unterliegt auch in konzentrierten Lösungen der Hydrolyse, denn es bildet der Elektrolyt an der Anode eine dünne Schicht von niedrigerer OH'-Konzentration als im übrigen Elektrolyten. Die Entstehung einer solchen Schicht beruht einerseits darauf, dass die Sauerstoffentwicklung gemäss

$$2\,OH' + 2\oplus \rightarrow H_2O + O$$

Hydroxylionen konsumiert, andererseits die $Na^{\cdot}$-Ionen in der Richtung zur Kathode wandern. Diese Konzentrationsänderung wird durch Diffusion nur unvollständig ausgeglichen, so dass in unmittelbarer Nähe der Anode Hydrolyse nach folgender Gleichung stattfindet

$$Na_2PbO_3 + 3\,H_2O \rightleftarrows 2\,Na(OH) + Pb(OH)_4 \rightleftarrows 2\,NaOH + PbO_2 + H_2O \qquad (5a)$$

oder

$$PbO_3'' + H_2O + 2\oplus \rightarrow H_2PbO_3 + O \rightarrow PbO_2 + H_2O + O. \qquad (5b)$$

Die Anode wird von einer Schicht Bleidioxyd bedeckt und vollständig passiviert.

Grube diskutiert die Frage, ob die Entwicklung von Plumbat tatsächlich nach Gleichung (4b) vor sich geht. Diese Gleichung setzt voraus, dass die OH'-Ionen sich leichter entladen als PbO_2'', und dass der bei der Entladung von OH'-Ionen entstehende Sauerstoff das PbO_2'' sekundär zu PbO_3'' oxydiert. Bleidioxyd würde sich auf die Weise abscheiden, dass in unmittelbarer Nähe der Anode der Elektrolyt durch OH'-Entladung verdünnt und das Plumbat hydrolysiert wird. Ist diese Ansicht richtig, dann muss die Hydrolyse von Plumbat um so energischer vor sich gehen, je grösser die Stromdichte ist, denn dann ist auch der Verlust des Elektrolyten an OH'-Ionen grösser. Die von Grube ausgeführten Versuche beweisen jedoch gerade das Gegenteil. Er nimmt an, dass an der Anode nicht nur eine Entladung von OH'-Ionen, sondern auch von PbO_2''-Ionen stattfindet nach der Gleichung:

$$PbO_2'' + H_2O + 2\oplus \rightarrow H_2PbO_2 + O \rightarrow PbO + H_2O + O \rightarrow PbO_2 + H_2O. \qquad (6)$$

Durch den entwickelten Sauerstoff wird Bleioxyd zu Bleidioxyd oxydiert. Da nun in konzentrierter Lauge Bleidioxyd gerade bei niedrigeren Dichten auftritt, muss der Vorgang (6) leichter stattfinden als (4b). Nach diesen Erörterungen kann kein Zweifel darüber be-

stehen, in welche Kategorie von Fällen wir die durch Wechselstrom polarisierte Bleielektrode einzureihen haben. Es handelt sich nicht um einen einfachen, sondern um einen komplizierten Fall. Die Elektrode wird passiv und bildet Komplexionen. In einer von Franz Jirsa[1]) durchgeführten Arbeit wurde festgestellt, dass Blei durch Wechselstrom von 50 Perioden zu Plumbit gelöst wird und dieses weiter zwischen unlöslichen Elektroden zu Plumbat oxydiert werden kann. Diese Arbeit bezweckt die Durchführung systematischer Studien über die Auflösung von Blei in Lauge mittels Wechselstrom. Ehe wir den Einfluss der Periodenzahl zu untersuchen begannen, war es jedoch unerlässlich, die Stromausbeute bei gegebener Periodenzahl festzustellen, um ein klares Bild vom Einflusse anderer Faktoren, wie Temperatur, Konzentration usw., zu gewinnen. Nur durch Untersuchungen dieser Art wird es möglich, den Einfluss eines Faktors, der sonst leicht der Aufmerksamkeit entgangen wäre, festzulegen und verständlich zu machen. Diesen Faktor bildet die Fähigkeit des Bleies, zwei Arten von Ionen in Laugen zu bilden, nämlich $HPbO_2'$ und PbO_2''.

Experimenteller Teil.

Die Menge des durch Wechselstrom in Lösung gebrachten Bleies wurde folgendermassen bestimmt. Die Elektroden aus reinstem Blei (Kahlbaum) von einer Oberfläche von 10 qcm wurden in ein Glasgefäss eingehängt, an dessen Boden sich ein mit Filtereinlage versehener Abflusshahn befand. Diese Elektroden von Walzenform waren mit Kupferzuleitungen versehen und mittels Lack in einer Glasröhre befestigt, wodurch ihre Fläche genau begrenzt wurde. Zwischen den Elektroden befand sich ein gläserner Rührer von Propellerform und ein Thermometer. Die Kühlung bzw. Erwärmung besorgte eine gläserne Schlange, die entweder kaltes Wasser oder der Dampf von Flüssigkeiten verschiedener Siedegrade durchströmte. Mittels einer Schicht Paraffinöles schützten wir das Blei vor Selbstoxydation. Die Durchführung der Elektrolyse in einer Schutzatmosphäre von Wasserstoff erwies sich im Hinblick darauf, dass die Auflösung des Bleies von der Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit abhängt, und wegen der Kompliziertheit der erforderlichen Apparatur als beschwerlich. Nach beendeter Elektrolyse wurde die Lösung in eine Absaugflasche abgesaugt und ein abgemessenes Volumen davon analysiert. Die Bestimmung des Bleies führten wir in der Weise durch, dass wir in die mittels Essigsäure neutralisierte Lösung Schwefelwasserstoff einleiteten,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 1 (1920).

das gefällte Bleisulfid in Nitrat überführten und unter den gebräuchlichen Modalitäten mittels Schwefelsäure fällten. Auf diese Art verhinderten wir, dass Alkalisalze in das Bleisulfat mitgerissen wurden.

Die Menge des durch Wechselstrom von 49 Perioden gelösten Bleies.

Veränderliche Grössen waren hier: Intensität (J), Zeit (Z), Temperatur (t), Tourenzahl des Rührers (O), Konzentration (K).

Tabelle 1.

Abhängigkeit von der Intensität.

$Z = 30$ Min., $t = 20^\circ$ C., $O = 100$, $K = 1$ norm., $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ Amp.

D/qcm	Gelöstes Blei		Gelöstes und disgregiertes Blei	
	insgesamt Gramm	pro 1 Amp.-Std. Gramm	insgesamt Gramm	pro 1 Amp.-Std. Gramm
0·0	0·0030	—	0·0035	—
0·2	0·0616	0·1232	0·0648	0·1295
0·4	0·1256	0·1256	0·1282	0·1282
0·6	0·1832	0·1221	0·1867	0·1244
0·8	0·2398	0·1199	0·2387	0·1194
1·0	0·3032	0·1212	0·3158	0·1263

Tabelle 2.

Abhängigkeit von der Zeit.

$J = 3$ Amp., $t = 20^\circ$ C., $O = 100$, $K = 1$ norm., $Z = 30, 60, 90, 120$ Min.

Minuten	Gelöstes Blei		Gelöstes und disgregiertes Blei	
	insgesamt Gramm	pro 1 Amp.-Std. Gramm	insgesamt Gramm	pro 1 Amp.-Std. Gramm
30	0·1832	0·1221	0·1867	0·1244
60	0·2521	0·0840	0·2531	0·0844
90	0·3232	0·0730	0·3470	0·0771
120	0·3987	0·0664	0·4062	0·0677

Tabelle 3.

Abhängigkeit von der Temperatur.

$J = 3$ Amp., $Z = 30$ Min., $O = 100$, $K =$ norm., $t = 20, 39, 55, 70^\circ$ C.

Temperatur t° C.	Gelöstes Blei		Gelöstes und disgregiertes Blei	
	insgesamt Gramm	pro 1 Amp.-Std. Gramm	insgesamt Gramm	pro 1 Amp.-Std. Gramm
20	0·1832	0·1221	0·1867	0·1244
39	0·1984	0·1322	0·2013	0·1342
55	0·2764	0·1843	0·2851	0·1934
70	0·2925	0·1949	0·3629	0·2419

Tabelle 4.
Abhängigkeit von der Tourenzahl des Rührers.
$J = 3$ Amp., $Z = 30$ Min., $K = 1$ norm., $t = 20^\circ$ C., $O = 50, 100, 150$.

Tourenzahl	Gelöstes Blei		Gelöstes und disgregiertes Blei	
	insgesamt Gramm	pro 1 Amp.-Std. Gramm	insgesamt Gramm	pro 1 Amp.-Std. Gramm
50	0·1229	0·0820	0·1257	0·0838
100	0·1832	0·1221	0·1867	0·1244
150	0·1853	0·1235	0·2054	0·1369

Tabelle 5.
Abhängigkeit von der Laugenkonzentration.
$J = 3$ Amp., $Z = 30$ Min., $t = 20^\circ$C., $O = 100$, $K = \frac{1}{2}, 1, 2, 5, 10$ norm.

Konzentration der Lauge	Gelöstes Blei		Gelöstes und disgregiertes Blei	
	insgesamt Gramm	pro 1 Amp.-Std. Gramm	insgesamt Gramm	pro 1 Amp.-Std. Gramm
½ norm.	0·1293	0·0862	0·1319	0·0879
1 „	0·1832	0·1221	0·1867	0·1244
2 „	0·1531	0·1021	0·1549	0·1033
5 „	0·0919	0·0613	0·0932	0·0621
10 „	0·0683	0·0455	0·0696	0·0464

Aus den Ergebnissen ist zu ersehen, dass für Stromdichten innerhalb 0—1 Amp./qcm die Menge des gelösten Bleies konstant ist. Das heisst, dass die Elektrode innerhalb der für die Stromdichte angegebenen Grenzen nicht anodisch passiv ist. Wenn wir annehmen, dass das Blei zweiwertig in Lösung geht, dass das elektrochemische Äquivalent von Blei pro 1 Amperestunde 3·859 g *Pb* beträgt, können wir die Stromausbeute unter den in Tabelle 1 angeführten Bedingungen berechnen. Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass unter normalen Bedingungen, d. h. Temperatur 20° C., Tourenzahl 100, Lösungsdauer 30 Minuten, Laugenkonzentration 1 norm., pro 1 Amperestunde 0·12 g *Pb* gelöst werden. Man muss bei der Wechselstromelektrolyse als quantitative Ausbeute jenen Effekt betrachten, der sich aus dem Faradayschen Gesetze dann berechnen lässt, wenn man an Stelle der effektiven Intensität die mittlere Intensität einsetzt. Das Verhältnis dieser Werte ergibt sich aus:

$$J_{\text{med.}} = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} J_{\text{eff.}} = 0{\cdot}9\, J_{\text{eff.}}$$

In unserem Falle wurde durch eff. Wert 0·12 g *Pb* pro 1 Amperestunde gelöst. Um diese Zahl mit dem elektrochemischen Äquivalente vergleichen zu können, müssen wir auf $J_{\text{med.}}$ umrechnen:

$$0{\cdot}9\, J_{\text{med.}} \quad 0{\cdot}12 \text{ g } Pb$$

oder für 1 Amperestunde med. 0·133 g *Pb*.

Die Stromausbeute ist also unter den gegebenen Bedingungen gleich 3·45 %. Das Blei wird also nicht quantitativ zur Lösung gebracht. Ursache der Nichtquantitativität ist jedoch nicht die etwa infolge der Oxydschicht entstandene Passivität, denn da müsste die 1 Amperestunde entsprechende Bleimenge mit wachsender Stromdichte abnehmen, was hier nicht der Fall ist. Hier handelt es sich vielmehr um Wechselstrompassivität. Diese Erkenntnis deckt sich mit der Ansicht A. Löbs[1], dass bei der Auflösung von Zink die bei Charakteränderung des Elektrodenmaterials auftretende Abnahme der Stromausbeute nicht durch Verminderung der Anodenauflösung (also durch Passivität der Anode) zustande kommt, vielmehr auf die Zunahme der Metallausscheidung durch die Kathodenkomponente zurückzuführen ist, als Folge der Überspannung der Kathodenkomponente. Für die in Lauge polarisierte Bleielektrode ist der Umstand massgebend, dass die $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen mit OH'-Ionen zu komplexen Anionen zusammentreten und so der Reduktion durch die Kathodenkomponente entgehen. Die Geschwindigkeit des Vorganges

$$Pb + 2\,(+) \rightarrow Pb^{\cdot\cdot}$$

kann praktisch als unendlich gross gelten. Dagegen hängt, wie Le Blanc[2]) gezeigt hat, die Reaktionsgeschwindigkeit des Vorganges

$$Pb^{\cdot\cdot} + 4\,OH' = PbO_2'' + 2\,H_2O$$

von verschiedenen Umständen ab und ist im ganzen unbedeutend. Ein bestimmter Teil der $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen wird nämlich stets von der Kathodenkomponente aufgefangen, in unserem Falle auch bei 49 Perioden, und als Metall wieder ausgeschieden, infolgedessen entspricht die Menge des gelösten Metalles nicht dem Faradayschen Gesetze. Hierdurch wird auch leicht erklärlich, warum alle Faktoren, welche die Wanderungsgeschwindigkeit der $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen von der Elektrode zum Elektrolyten hin unterstützen und die Anreicherung der $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen in unmittelbarer Elektrodennähe verhindern, d. h. also die Konzentrationspolarisation entfernen, auch gleichzeitig die Stromausbeute erhöhen und umgekehrt, warum diejenigen Faktoren, welche die Konzentrations-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 789.

[2]) Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation, 1910.

polarisation unterstützen, die Ausbeute herabdrücken. Damit stehen unsere Resultate vollkommen im Einklang. Wirkliche Erhöhung der Tourenzahl des Rührers, Temperaturerhöhung und Konzentrationserhöhung der Lauge unterstützen in gewissem Grade (siehe Tabelle 3, 4, 5) das Auflösen. Dagegen hat die Zunahme der Bleikonzentration der Lösung ein Abnehmen der Auflösung zur Folge, weshalb mit der Dauer der Elektrolyse die Ausbeute abnimmt.

Interessant sind die aus Tabelle 5 ersichtlichen Ergebnisse. Die Menge des pro 1 Amperestunde gelösten Bleies wächst mit der Laugenkonzentration bis letztere den Wert 1 norm. *NaOH* annimmt, um bei höheren Konzentrationen wieder abzunehmen. Diese Tatsache lässt sich nur auf diese Weise erklären, dass sich in verdünnter Lauge zuerst $HPbO_2'$-Anionen bilden, in einer solchen von höherer Konzentration als 1 norm. *NaOH* dagegen PbO_2''-Anionen entstehen, und zwar ist die Geschwindigkeit, mit der sich $HPbO_2'$-Anionen bilden, grösser als die, mit welcher PbO_2'' entstehen. Der Reduktion unterliegen im Stadium ihrer Entstehung die ersteren in bedeutend geringerem Masse, als die letzteren und infolgedessen ist auch in verdünnter Lauge die gelöste Bleimenge grösser als in konzentrierter Lauge. Bestimmungen der Löslichkeit von Bleioxyd in Laugen verschiedener Konzentration, wie sie Berl und Austerweil[1]) durchgeführt haben, bestätigen die Existenz von $NaHPbO_2$ in Laugen bis zur Konzentration 1 norm. *NaOH*. Bei höherer Konzentration existiert dagegen vorwiegend Na_2PbO_2.

Einfluss der Periodenzahl auf die Menge des gelösten Bleies.

Tabelle 6 (Fig. 1).

$J = 1$, 3 Amp., $Z = 30$ Minuten, $t = 20°$ C., $O = 100$,
$K = 1$ norm., 10 norm.

Periodenzahl	Konzentration 1 norm. *NaOH*				10 norm. *NaOH*	
	$D = 0{\cdot}2$ Amp./qcm		0·6 Amp./qcm		0·6 Amp./qcm	
	insgesamt Gramm *Pb*	pro 1 Amp.-Std. Gramm *Pb*	insgesamt Gramm *Pb*	pro 1 Amp.-Std. Gramm *Pb*	insgesamt Gramm *Pb*	pro 1 Amp.-Std. Gramm *Pb*
28	0·0893	0·1786	0·2656	0·1770	0·0686	0·0457
49	0·0613	0·1226	0·1832	0·1221	0·0562	0·0374
70	0·0447	0·0894	0·1227	0·0818	0·0340	0·0226
210	0·0179	0·0358	0·0644	0·0430	0·0122	0·0081
307	0·0083	0·0166	0·0432	0·0288	0·0064	0·0042

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 165 (1907).

In Tabelle 6 sind schon diejenigen Bleimengen in Abzug gebracht, welche sich in Lauge stromlos lösen, und zwar für

1 norm. $NaOH$ 0·0035 Gramm Pb

10 norm. $NaOH$ 0·0134 Gramm Pb.

Nachdem die Bleielektrode innerhalb der benützten Stromdichten eine eigentlich vollkommen lösliche Anode vorstellt, muss mit wachsender Periodenzahl die Menge des gelösten Bleies abnehmen. Wenn wir die gelöste Bleimenge einmal in verdünnter, das anderemal in konzentrierter Lauge bestimmen, dann muss der Einfluss der Periodenzahl in verschiedenem Masse zur Geltung kommen. Die Resultate in Tabelle 6 bestätigen die Tatsache, dass es sich um eine lösliche, nicht passive Elektrode handelt und dass die Geschwindigkeit der PbO_2''-

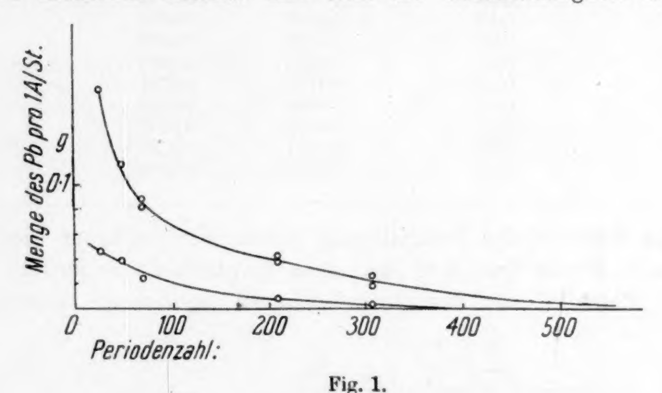


Fig. 1.

Entstehung geringer als die der $HPbO_2'$-Ionen ist. Die Periodenzahl, bei welcher die durch den Strom gelöste Bleimenge gleich Null ist, gibt gleichzeitig die Zeit an, in welcher der Komplex PbO_2'' bzw. $HPbO_2'$ gebildet wird. Im Diagramm (Fig. 1) gelangen wir durch Extrapolation zu folgenden Periodenzahlen:

für $HPbO_2'$ 700—800 Perioden/Sek.

für PbO_2'' 350—400 Perioden/Sek.

Potentialmessung der durch Wechselstrom polarisierten Bleielektrode.

Die zur Messung benützte Anordnung zeigt Fig. 2. Als Nullinstrument wurde nicht ein Kapillarelektrometer, sondern ein Galvanometer „Nadir“ benützt. In den Stromleiter von der Pb-Elektrode und

der Normalelektrode $Hg \mid HgO$, $NaOH$ 1 norm. wurde eine grosse Drosselspule eingeschaltet, welche den Einfluss des Wechselstromes auf das Galvanometer vollkommen ausschaltete. Die in Tabelle 7 angeführten Ergebnisse beziehen sich auf 1 norm. $NaOH$ bei tüchtigem Rühren.

Tabelle 7.

Stromdichte des Wechselstromes Amp./qcm	π	$-\varepsilon_h$
0·05	0·9764	0·8084
0·07	1·0030	0·8350
0·09	1·0445	0·8765
0·16	1·0510	0·8830
0·20	1·0486	0·8806
0·30	1·0040	0·8360
0·40	0·9771	0·8091
0·50	0·9626	0·7946
0·62	1·0080	0·8400
0·83	1·0765	0·9085
0·96	1·0765	0·9085

Wenn während der Polarisierung durch Wechselstrom die Elektrode passiv würde und sich mit einer Oxydschicht bedeckte, dann würde ihr Potential mit der Stromdichte zu positiveren Werten an-

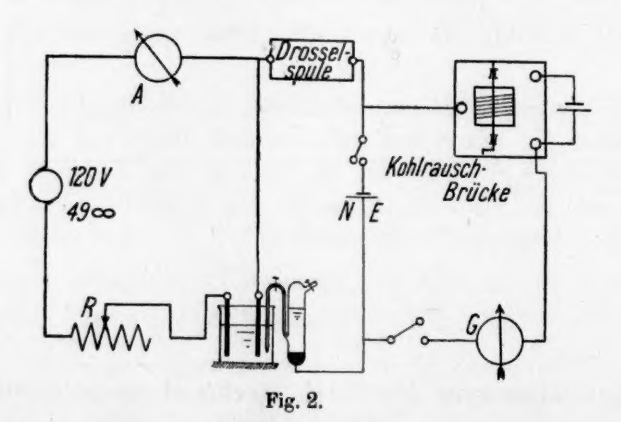


Fig. 2.

steigen. Die Werte der Tabelle 7 aber zeigen, dass das Potential der Elektrode nicht mit der Dichte des Wechselstromes zunimmt, sondern praktisch konstant bleibt.

Oszillographische Messungen und Phasenverschiebung.

Zu den oszillographischen Messungen benutzten wir anfänglich die zur Löslichkeitsbestimmung von Blei in *NaOH* verwendete Apparatur. Die Verbindung mit dem Oszillographen ist aus Fig. 3 zu er-

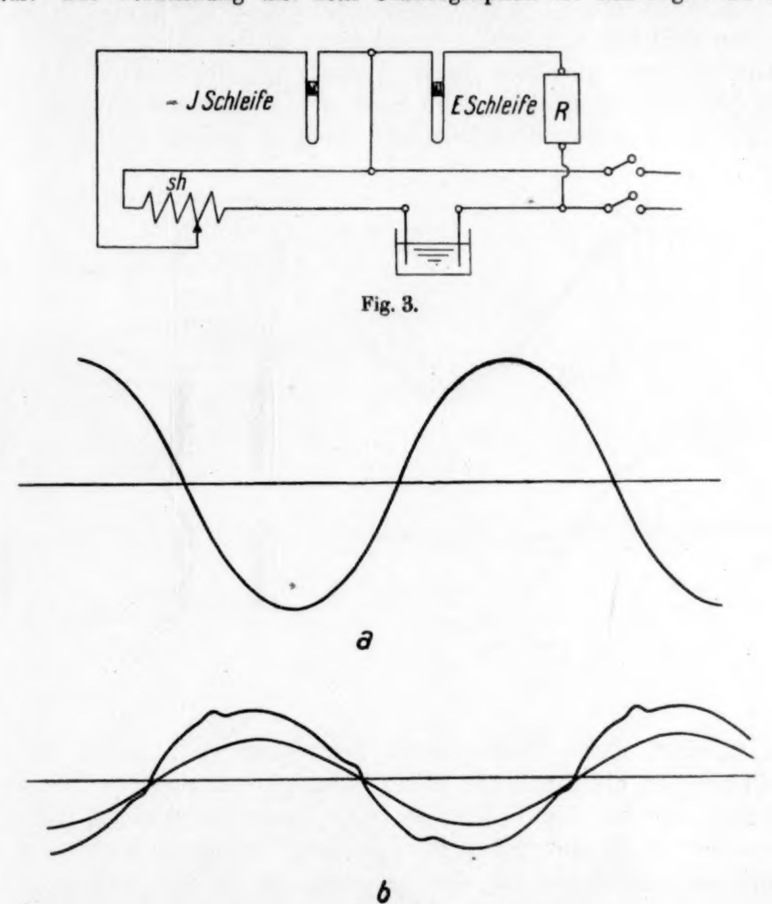


Fig. 3.

Fig. 4.

sehen. Die Photographie Fig. 4a zeigt uns den Verlauf der Spannungskurve unter normalen Bedingungen, die Fig. 4b den Verlauf der Spannungs- und Intensitätskurve bei Verbindung über die *Pb*-Elektrode.

Wie Fig. 4b zeigt, entstand eine Krümmung der Kurve. Nun erhebt sich die Frage, ob diese Krümmung vom Stromdurchfluss durch den Elektrolyten herrührt. Die an den Klemmen der Bleielektroden

gemessene Spannung betrug 4·85 Volt bei $J = 3$ Amp. Von der Gesamtspannung von 120 Volt wurde zur Elektrolyse bloss 4·85 verbraucht, der Rest entfällt auf vorgeschaltete Widerstände. In der graphischen Darstellung betrachtet, verbrauchten die Widerstände den vertikal schraffierten Teil der Gesamtspannung (siehe Fig. 5a), der enge Streifen zwischen den beiden Sinuskurven entfällt auf die Elektrolyse. Wenn wir uns wiederum diesen Vorgang graphisch durch Kurve I (Fig. 5b) veranschaulichen, dann sehen wir, dass, wenn der zugeführte Sinusstrom in seiner Sinuslinie eine noch so geringe Unregelmässigkeit aufweist, dieser Fehler sofort bemerkbar wird, wenn wir im Oszillographen die Amplitude dieser Sinuslinie vergrössern. Um festzustellen, ob bei der Elektrolyse eine Phasenverschiebung eintritt, haben wir am Oszillographen die Spannung der durch Wechselstrom polarisierten Elektrode mit der Spannung der dritten, zwischen die beiden Elektroden eingeführten Hilfselektrode verglichen. Die Elektroden waren in einem rechtwinkligen Gefässe (siehe Fig. 6) untergebracht und hatten die Form von Platten, deren Flächen nur in der Stromrichtung leitend waren, mit der Rückseite dagegen waren sie an die Glaswände angekittet. Der Wechselstrom wurde in den Autotransformator durch den Rheostaten R geleitet und aus diesen direkt ohne Widerstände eine Spannung von 5—10 Volt entnommen, die bei der vorigen Messung mit vorgeschalteten Widerständen ebenfalls erzielt

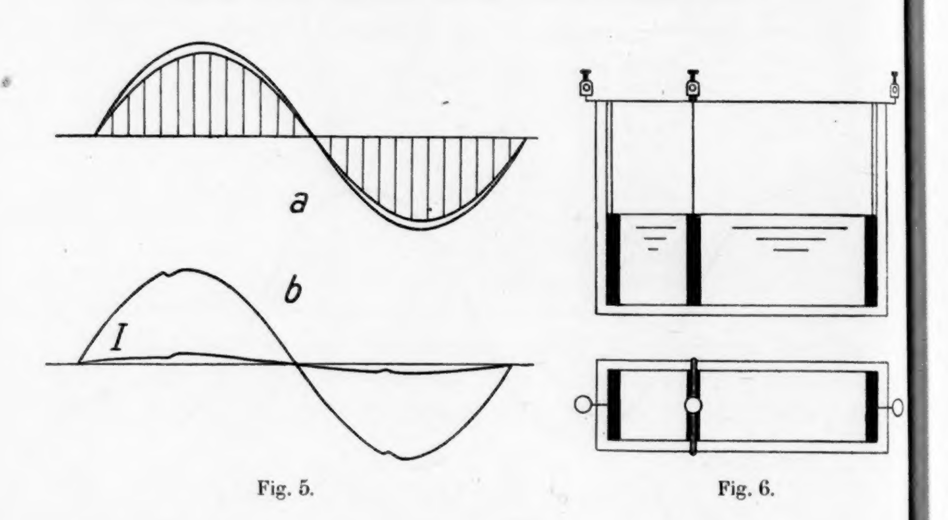


Fig. 5. Fig. 6.

wurde. Die Verbindung mit dem Oszillographen ist in Fig. 7 und die Ergebnisse in Fig. 8 und 9 veranschaulicht. Die Spannung haben wir

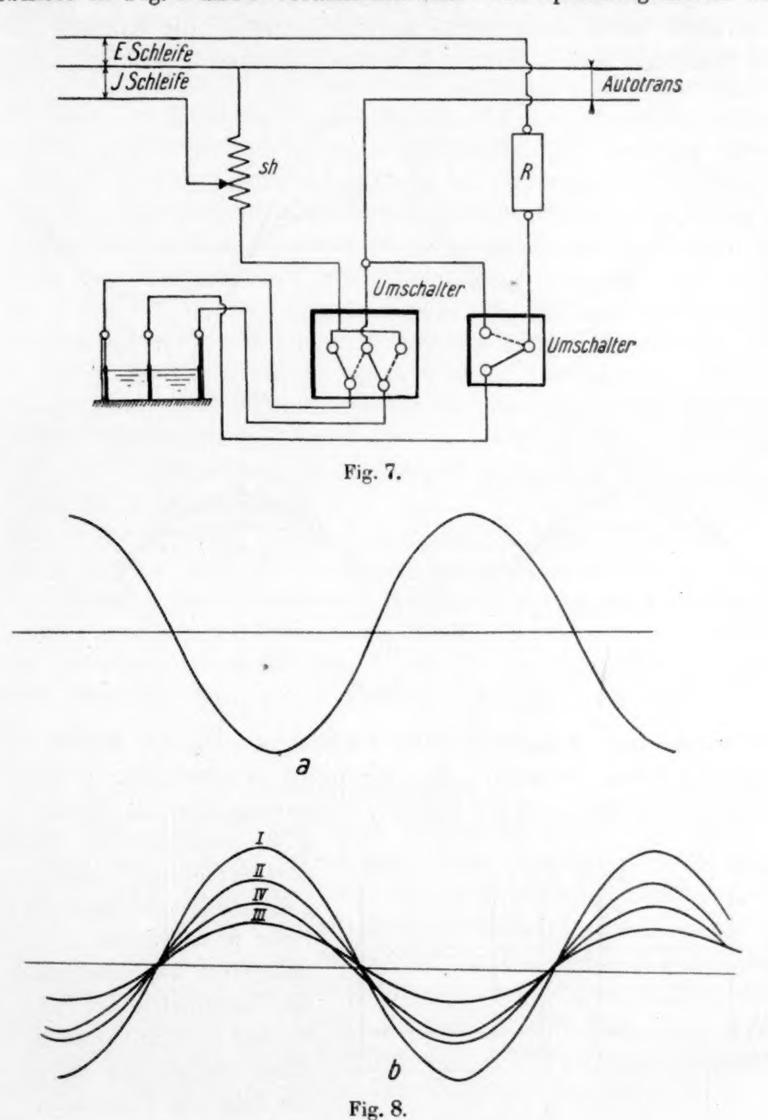


Fig. 7.

Fig. 8.

sowohl zwischen beiden polarisierten Elektroden (I) als auch zwischen je einer von diesen und der Hilfselektrode (II, III) gemessen. Die Kurve IV zeigt den Verlauf der Intensität. Aus diesen Abbildungen

ist ersichtlich, dass der benützte Strom zur Achse genau symmetrisch war (Kurve in Fig. 8a). Wenn die Elektrode anodisch oder kathodisch polarisiert wäre, dann würde notwendigerweise die Intensität hinter der Spannung zurückbleiben, d. h. eine Phasenverschiebung stattfinden.

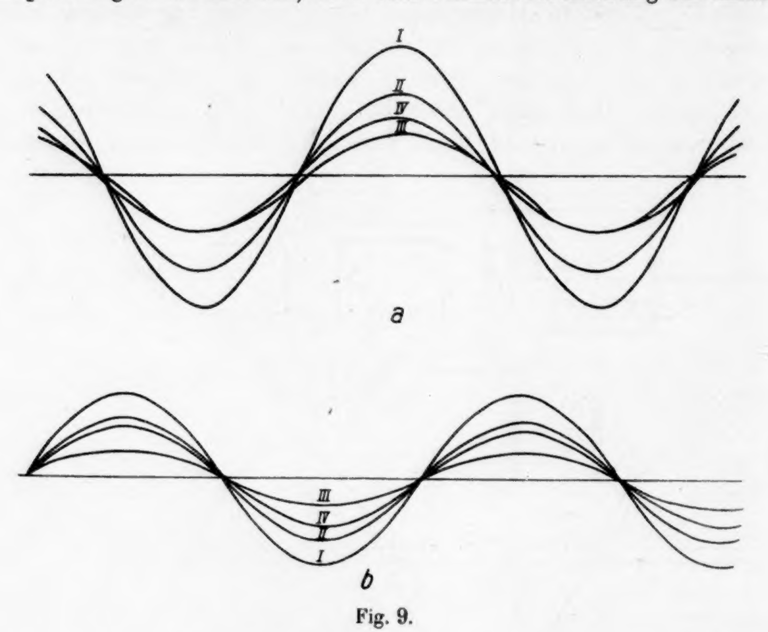


Fig. 9.

Das wurde nun in keinem Falle beobachtet. Hiermit wurde neuerdings der Beweis erbracht, dass die durch Wechselstrom polarisierte Bleielektrode eine wirklich lösliche, keineswegs aber im Sinne anodischer mechanischer Passivität passive Elektrode repräsentiert, gleichzeitig auch, dass die Elektrode nicht einmal kathodisch polarisiert ist. Interessant ist die Asymmetrie der Spannung bei den Kurven II und III. Für diese Asymmetrie haben wir die folgende Erklärung. Vor Beginn der Elektrolyse handelt es sich um Elektroden der gleichen Oberflächebeschaffenheit (Fig. 10), d. h. mechanisch gleiche reine Metallflächen. Die EMK der Kombination der Elektroden A mit C ist also gleich Null, Bleielektroden müssen, wenn

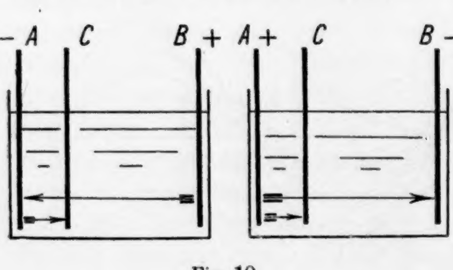


Fig. 10.

auch sorgfältigst gereinigt, als oxydierte Elektroden aufgefasst werden. Stellen wir uns nun vor, dass im Momente der Polarisation durch den Wechselstrom die Elektrode A zur Kathode, B zur Anode wird. Die unbedeutende Oxydschicht an der Elektrode A ist reduziert und ihr Potential wird (bezogen auf die Wasserstoffelektrode) negativer als das der Elektrode C. Die Kombination AC beginnt also als Element zu wirken und zwar durchfliesst der Strom den Elektrolyten im Sinne des Pfeiles von A nach C. Der Wechselstrom fliesst jedoch im Elektrolyten in entgegengesetzter Richtung (von B nach A). Die resultierende Spannung in der ersten (negativen) Halbperiode ist also gegeben durch die Differenz der EMK des Wechselstroms und Gleichstroms zwischen den Elektroden A und C. In der nächsten Halbperiode wechselt die Richtung des Wechselstroms, die Elektrode A wird zur Anode und der Wechselstrom fliesst in der Richtung von A nach B. Nachdem — wie erwiesen ist — die Bleielektroden weder im Sinne anodischer noch kathodischer Polarisation polarisiert werden, behält die Elektrode A tatsächlich den Charakter einer reinen Elektrode und ständig ein negativeres Potential als die Elektrode C.

Der polarisierende Strom fliesst nämlich nun wieder in der Richtung von A nach C, nun aber, in der zweiten Halbperiode, in der Richtung des Wechselstroms und die resultierende Spannung entspricht nunmehr der Summe der EMK des Gleich- und Wechselstroms zwischen den Elektroden A und C. Als Folge dieser Superposition erscheint nun die Asymmetrie der Kurve II und III zur Achse x.

Zusammenfassung.

Blei wird durch Wechselstrom zweiwertig gelöst. Das Auflösen erfolgt auch bei niedriger Periodenzahl nicht quantitativ. Die Ursache hiervon ist nicht anodische Passivität, sondern reine Wechselstrompassivität. Die Bleielektrode ist aktiv, entsendet in die Lösung $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen und diese treten mit OH'-Ionen zu komplexen $HPbO_2'$- bzw. PbO_2''-Ionen zusammen, die dem reduzierenden Einflusse der Kathodenkomponente entgehen. Die Menge des gelösten Bleies ist also von den Bedingungen abhängig, die die Geschwindigkeit dieser Komplexbildungen bestimmen. Es wurde gefunden, dass die Geschwindigkeit bei

$$Pb^{\cdot\cdot} + 3\,OH' = HPbO_2' + H_2O$$

grösser ist als beim Vorgange

$$Pb^{\cdot\cdot} + 4\,OH' = PbO_2'' + 2\,H_2O.$$

Da sich in konzentrierten Laugen vorwiegend PbO_2'' bildet, so wird in solchen das Blei mit geringerer Ausbeute als in verdünnten Lösungen aufgelöst. Gleichzeitig wurde für die erwähnte Wechselstrompassivität eine Erklärung gegeben, sowie der Einfluss anderer Faktoren auf die gelöste Bleimenge erläutert. Die Potentialmessung und oszillographischen Beobachtungen bestätigen vollkommen die Tatsache, dass die Elektrode wirklich aktiv ist. Das Potential der Elektrode ist konstant, eine Phasenverschiebung wurde nicht konstatiert. Die Asymmetrie der Spannungskurven bei Benutzung einer bleiernen Zwischenelektrode wird hervorgerufen durch die Gleichstromsuperposition, die zwischen der polarisierten und der Hilfselektrode entsteht.

Prag 1923. Laboratorium von Professor Franz Wald
an der technischen Hochschule.

Die Zustandsgleichung und Kompressibilität des Quecksilbers.

Von

K. K. Järvinen.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 22. 2. 24.)

In meinem Aufsatz: „Die Zustandsgleichung der Flüssigkeiten“ [1]), habe ich eine Zustandsgleichung für Quecksilber herzuleiten versucht und durch theoretische Erwägungen die folgende Form für dieselbe bekommen:

$$p = p_k - p_a = f \cdot \frac{RT}{v} - p_a = k \cdot \frac{v^{1/3}}{v^{1/3} - b^{1/3}} \cdot \frac{RT}{v} - \frac{a}{v^{2 \cdot 5}}, \qquad (1)$$

worin $k = 0{\cdot}845$ ist, wenn streng theoretisch verfahren wird. Dabei ist $F = \frac{m^2 k}{r^{5 \cdot 5}}$ als das Gesetz der Molekularattraktion angenommen. Diese einfache Gleichung gestattet alle Eigenschaften des flüssigen Quecksilbers zu berechnen, wenn b mit der Temperatur nach einem besonderen Gesetz abnimmt. Nur für die Kompressibilität gibt sie nicht denselben Wert, wie die experimentelle Methode von Regnault, nämlich $10^6 \cdot \beta = 3{\cdot}74$, sondern bei 0° C. 1·336, welcher nahe dem experimentellen Wert nach den Methoden von Örsted und Jamin 1·5 — 1·62 ist [2]). Indes wenn $k = 1$ angenommen wird, so gibt die Gleichung genau den Wert 1·62 und für $k = 0{\cdot}7$ etwa $1{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$. Als ich versuchte, die Gleichung in Übereinstimmung mit dem Werte 3·74 bei 0° und daraus nach der Dupréschen Gleichung für andere Temperaturen zu berechnen den β zu bringen, gelang es nur, wenn R

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **97**, 445 (1921).

[2]) Siehe z. B. M. J. Jamin, Cours de Physique (Paris 1878), I. S. 153.

und b beide von der Temperatur abhängig gedacht wurden. Es wurden Interpolationsgleichungen mit je 4 Konstanten für R und b hergeleitet und jetzt gab die Gleichung die β genau und die α ziemlich richtig wieder. Es war, als müsste man dem Gedanken und der Gleichung Zwang auferlegen, bevor sie diese Werte gab.

Später habe ich die experimentellen Methoden zur Bestimmung der Kompressibilität näher studiert und bin zu dem Schluss gekommen, dass die experimentellen Werte von Örsted und Jamin richtiger sein müssen als die nach der Methode von Regnault.

Ich werde hier nur einige Hauptmomente berühren. Örsted war der erste, der genaue Kompressibilitätsbestimmungen machte, und er benutzte einen sehr einfachen Apparat. Er hatte ein geschlossenes Glasgefäss mit einer Kapillare, das von der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt war und in einem grösseren Gefäss mit Wasser, in dem Druck ausgeübt werden konnte, gesenkt war. Beim herrschenden beiderseitigen Druck sank der Flüssigkeitsfaden in der Kapillare und Örsted nahm an, dass dieser Betrag durch das Volumen dividiert, die Kompressibilität darstellt. Dabei wird stillschweigend angenommen, dass das Volumen des Piezometers sich nicht verändert und dass die Kompressibilität des Glases als klein übersehen werden kann. Indem, dass das Volumen sich nicht verändert, stimme ich Örsted bei. Nach dieser Methode hat man im allgemeinen Werte von rund $\beta = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ für Quecksilber bekommen. Aber auch das Glas muss eine Kompressibilität haben, so dass der richtige Wert kleiner als der obige ist. Im Gegensatz hierzu berechnet man in der Methode von Regnault die Volumveränderung des Piezometers nach den komplizierten Formeln von Lamé. Diese sind streng mathematisch hergeleitet unter der Annahme, dass das Verhältnis der Längsdilatation zur Querkontraktion eines Glasstabes, die Poissonsche Konstante ϱ, gleich 0·25 ist, was nicht streng bewiesen und also hypothetisch ist. Nach diesen Formeln kommt man zu dem befremdenden Schluss, dass ein Gefäss sich bei beiderseitigem Druck zusammenzieht, und zwar so viel als wäre dasselbe von kompaktem Glas[1]).

Es kann eine Formel einwandsfrei und streng mathematisch hergeleitet sein, um von einfacheren physikalischen Verhältnissen kompliziertere zu berechnen und dennoch nicht mit den physikalischen Daten übereinstimmen. Es wird fast immer etwas übersehen oder nicht in Rechnung gebracht, weil die physikalischen Verhältnisse oft

[1]) Siehe z. B. de Metz, Kompressibilität des Quecksilbers, Wied. Ann. **47**, 706 (1892).

sehr verwickelt sind. Dies durfte eine sehr allgemeine Erfahrung sein, wie z. B. die Herleitung von Zustandsgleichungen für Gase dartun. Es gibt auch wirklich keinen direkten bindenden experimentellen Beweis für die Laméschen Formeln.

Jamin in seinem Cours de Physique (Paris, 1878) kommt zu demselben Schluss durch folgende Überlegung. Wäre der Piezometer ganz kompakt ohne Hohlraum, so würde er sich bei äusserem Druck zusammenziehen und weil der Druck sich allseitig im Piezometer ausbreitet, so wirkt er auch in der Mitte wie in einem wassergefüllten Piezometer. Es wäre nach ihm also gleichgültig, ob der Piezometer mit Flüssigkeit oder Glas gefüllt ist, er zieht sich immer zusammen[1]. Aber dieses ist offenbar falsch, denn in einem wassergefüllten Piezometer beginnt der Innendruck gleichzeitig mit dem Aussendruck und kann auch durch Zuströmen von Flüssigkeit weiter nach auswärts wirken. Wenn aber der Piezometer mit Glas gefüllt ist, entsteht Gegendruck erst in dem Masse als von aussen gedrückt wird und der Piezometer sich zusammenzieht. Es ist ein augenscheinlicher Unterschied zwischen einem starren Glaskern, der keinen Druck ausserhalb seiner Grenzen ausüben kann, und einer zuströmenden Flüssigkeit, auf der ein Druck lastet. Haben wir z. B. zwei dicht ineinander liegende Gummibälle, so wird das Ganze sich natürlich zusammenziehen, wenn von aussen gedrückt wird, einerlei ob der innere Ball kompakt oder hohl ist. Wird aber vom Innern des inneren hohlen Balles Druck ausgeübt, so liegt die Sache ganz anders. Beide Bälle werden ausgedehnt und zwar ebensoviel wie bei bloss äusserem Druck zusammengezogen, wie alle diesbezüglichen Experimente übereinstimmend bestätigen. Bei beiderseitigem Druck müssen die Bälle oder ihre Trennungsfläche unbeweglich bleiben, schon nach dem allgemeinen physikalischen Gesetz von der Unabhängigkeit beim Addieren der Komponenten zu einem Resultant. Im grossen Ganzen bleibt also das Volumen unverändert und das Resultat von Örsted ist richtig.

Jamin kommt auf einem anderen Wege zu demselben Resultat. Bei seinem Versuch ragte die Piezometerkapillare aus dem äusseren Gefäss heraus. Wenn Druck von innen ausgeübt wurde, sank der Quecksilberfaden in der Kapillare, z. B. um θ. Zugleich mass er die Ausdehnung γ des Piezometers an der am äusseren Gefäss angebrachten Kapillare. Nun überlegte er, dass θ aus der Kompression des Quecksilbers h und Ausdehnung des Piezometers γ zusammengesetzt ist, so

[1] Auch O. D. Chwolson, Lehrb. d. Physik I, S. 721. (Aufl. 1902), führt es als eine sichere Tatsache an.

dass $h = \emptyset - \gamma$ ist, woraus man die Kompressibilität durch Dividieren mit dem Druck mal Volumen, pv, bekommt, also $\beta = \frac{(\emptyset - \gamma)}{pv}$. Er erhielt fast denselben Wert $1{\cdot}62 \cdot 10^{-6}$, wie man nach der Methode von Örsted erhält. Hier ist die Kompressibilität des Glases auch nicht berücksichtigt worden. Wenn die Wand des Piezometers sehr dünn oder nur eine mathematische Fläche wäre, so würde keine weitere Korrektion vorkommen. Wenn der Piezometer sich ausdehnen würde, was genau durch γ gemessen ist, so würde $\emptyset$ nur aus $h + \gamma$ bestehen. Je dünner der Piezometer, desto kleiner wäre die Korrektion. In den Versuchen von de Metz z. B. war der Inhalt eines Piezometers 57·8 ccm und das Wandvolumen 18·7 ccm oder $\frac{1}{4}$ von dem Ganzen. $\emptyset - \gamma$ war dabei 0·797 cmm bei 9·21 Atm. Druck und 17·6° C. Wenn die Kompressibilität des Glases gleich Null gesetzt wird, bekommt man $\beta = \frac{0{\cdot}797}{9{\cdot}21 \cdot 57800} = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$. Wäre nun die Kompressibilität z. B. gleich gross wie die des Quecksilbers, so konnte man mit dem ganzen Aussenvolumen des Piezometers $57{\cdot}8 + 18{\cdot}7 = 76{\cdot}5$ ccm dividieren und würde $\beta = 1{\cdot}13 \cdot 10^{-6}$ erhalten. Würde sich das Volumen der Glaswand beim inneren Druck ausdehnen, was aber mir ganz widersinnig scheint, so würde der Wert von β angenähert um denselben Betrag wachsen, also $\beta = 2{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$, weil mit $57{\cdot}8 - 18{\cdot}7 = v = 39{\cdot}100$ cmm zu dividieren wäre.

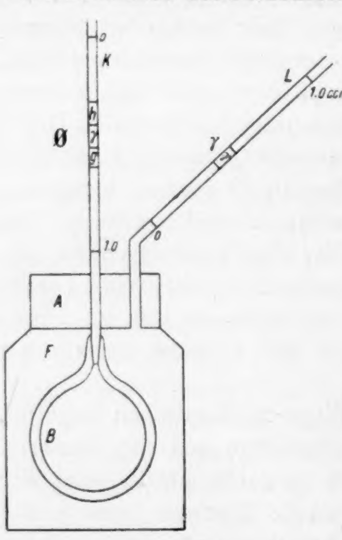


Fig. 1.

Um die Richtigkeit dieser meiner Ansichten zu prüfen, machte ich Versuche mit einem einfachen Apparat, der in Fig. 1 ersichtlich ist. Als Piezometer wurde ein roter Gummiball B benutzt, wie er für Spritzflaschen benutzt wird. Er wog 18·43 g und fasste 30·23 g Wasser. Der Ball war mit einer etwa 3 cm langen Spitze versehen. Als Kapillare wurde eine 1 ccm fassende in hundertstel ccm eingeteilte Messpipette K benutzt. Diese Pipette wurde durch einen Kork A und die Spitze in die Öffnung des wassergefüllten Balles gestochen, so dass keine Luftblasen inneblieben.

Der Kork war mit Kollodium bestrichen. Der Ball wurde in eine 200 ccm fassende wassergefüllte Vorratsflasche F geführt und die Korke so eingepasst, dass keine Luftblasen entstanden. Durch die Korke ging auch eine zweite ähnliche Pipette L. Zuerst wurde die Ballkapillare K mit Gummischlauch und Dreiwegglasrohr mit einem Wasserdruckmesser verbunden. Dieser bestand aus einem 1 m langen Glasrohr, das unten gebogen war und in einer Hohlkugel endete. Die dritte Öffnung des Dreiwegrohres war mit Gummischlauch und Schraubenklemme versehen. Wenn der Wasserstand in den Kapillaren K und L abgelesen war, wurde in den Gummischlauch geblasen bis der Wasserfaden in K möglichst viel gesunken war. Der Druck war dabei etwa 57 cm Wasser oder 42 mm Quecksilber. Dann wurde der Schlauch mit der Schraubenklemme geschlossen. Eine zweite Schraubenklemme wurde dicht an die Mündung von K angeschraubt. Nach 2 Minuten wurde das Sinken in K und das Steigen in L abgelesen. Der Druck wurde aufgehoben und aufs neue die drucklose Gleichgewichtslage abgelesen. Dasselbe wurde dann bei einseitigem Aussendruck wiederholt, also wenn von L aus Druck ausgeübt wurde. Zuletzt wurde gleichzeitig durch K und L Druck ausgeübt. Z. B. wurden folgende Ablesungen gemacht. In druckloser Lage wurde in K 0·702 und in L 0·766 abgelesen. Bei Aussendruck durch L stieg die Wassersäule in K auf 0·019 und sank in L auf 0·072. Die drucklose Lage nachher gab K 0·701 und L 0·765, also so ziemlich die ursprüngliche Lage. Das Steigen in K war also $0{\cdot}702 - 0{\cdot}019 = 0{\cdot}683$ ccm $= \vartheta'$ und das Sinken in L $0{\cdot}766 - 0{\cdot}072 = 0{\cdot}694$ ccm $= \gamma'$. Der Betrag $\gamma' - \vartheta' = +0{\cdot}011$ ccm enthält nur die Kompression des Gummi und des Korkes, denn das Wasser und das Glasgefäss können hier als unkompressibel betrachtet werden, weil ihr Anteil nicht 1% vom obigen kleinen Betrag ausmachen würde. Bei einseitigem Druck von K aus wurde im Mittel erhalten: Das Sinken in K-Rohr $\vartheta = 0{\cdot}690$, und das Steigen in L-Rohr $\gamma = 0{\cdot}684$, $\vartheta - \gamma = 0{\cdot}006$ ccm. Dieser Betrag enthält nur die Kompression des Gummi bei einseitigem Innendruck. Bei beiderseitigem Wasserdruck sank das Niveau in beiden Röhren, in K $\vartheta'' = 0{\cdot}003$ und in L $\gamma'' = 0{\cdot}009$. Der Betrag $\vartheta'' + \gamma'' = 0{\cdot}012$ enthält die Kompression des Gummi und des Korkes.

ϑ'' ist ja sehr klein 0·003 ccm, und entspricht wohl die Hälfte der Kompressibilität des Gummi. $\gamma'' = 0{\cdot}009$ enthält die Kompression des Korkes und die Hälfte der Kompression des Gummi $= 0{\cdot}003$. Für die Kompression des Korkes würde sich also ergeben etwa 0·006 ccm. Alle Werte sind sehr klein und nahe den Grenzen der Versuchsfehler.

Das Entscheidende bei diesen vielmals mit ungefähr denselben Ergebnissen verlaufenen Versuchen ist, dass der Gummiball bei beiderseitigem Druck sein Volum nicht vermindert, wie die Formeln von Lamé erfordern, sondern seine Lage starr beibehält, denn θ'' und γ'' sind sehr klein. Auch ist die Volumenverminderung bei Aussendruck $\theta' = 0{\cdot}683$ und die Vergrösserung bei Innendruck $\gamma = 0{\cdot}684$ fast dieselbe, wie es auch bei Versuchen mit Glaspiezometern immer gefunden wird. Daraus folgt auch, dass der Ball ihre ursprüngliche Lage wieder aufsucht, wenn diese Drucke nacheinander ausgeübt werden. Diese Versuche sprechen für die Auffassung von Örsted und sollten von jemandem, der Zeit und Gelegenheit hat, mit vollkommeneren Apparaten wiederholt werden. Den obigen Versuch kann man leicht in einigen Tagen machen.

Bemerkenswert ist auch, dass bei einseitigem Innendruck das Wasser in der Piezometerkapillare θ mehr sinkt als es in dem Korrektionsrohr γ steigt. Ich habe immer positive Werte für $\theta - \gamma$ erhalten, wie z. B. 0·007, 0·006, 0·006 im Mittel 0·006. Dieses bedeutet, dass die Piezometerwand sich bei Innendruck komprimiert und nicht umgekehrt, wie es sich nach den Laméschen Formeln berechnet. Hier war der Betrag so gross als die Hälfte der Kompression bei beiderseitigem Druck $\theta'' = 0{\cdot}003$. Jamin berechnet $\beta = \frac{\theta - \gamma}{pv}$, was für Quecksilber den Wert $1{\cdot}62 \cdot 10^{-6}$ gibt, aber davon muss die Kompression des Glases in der Piezometerwand noch abgezogen werden, so dass der Wert kleiner sein muss. Aber z. B. de Metz berechnet nach den Laméschen Formeln

$$\beta = \frac{\theta - \gamma}{pv} + \varkappa,$$

worin $\varkappa$ die Kompressibilität des Glases ist, was nicht stimmen kann. Ob die Piezometerwand sich bei einseitigem Druck genau ebensoviel komprimiert, wie bei beiderseitigem Druck, ist nicht sicher. Aber nehmen wir das vorläufig an, um eine Grundlage für weitere Berechnungen zu haben.

Wir haben ein Piezometer in einem Gefäss mit Wasser, ähnlich dem in Fig. 1. Wenn das Piezometer voll von Quecksilber ist und man durch K Druck ausübt, so sinkt der Quecksilberfaden um θ cmm. Wenn das Piezometer ganz starr wäre, so würde der Faden nur um h sinken, welches die Kompression des Hg bedeutet. Würde die Piezometerwand sein Volumen nicht verändern, aber nur das Innen- und Aussenvolumen sich gleichviel vergrössern, so würde der

Faden noch um γ sinken, was man am Rohr L ablesen konnte. Aber wenn sich die Glaswand auch zusammendrückt, so würde der Faden noch um g sinken. Es ist also

$$\theta = h + \gamma + g.$$

Wenn beiderseitig gleich grosser Druck ausgeübt wird, sinkt der Faden um den kleinen Betrag θ''. Dieses ist zusammengesetzt aus der Volumabnahme des Quecksilbers h und der Hälfte von der ganzen Volumabnahme des Glases. Denn wir müssen nur die Mitte der Glaswand als unbeweglich ansehen und das Glas auf beiden Seiten zusammengedrückt auffassen. Es ist also

$$\theta'' = h + {}^1/_2 g.$$

Aus diesen beiden Gleichungen bekommt man:

$$h = 2\theta'' + \gamma - \theta \qquad \beta = \frac{h}{p \cdot v}$$

$$g = 2(\theta - \gamma - \theta'') \qquad \varkappa = \frac{g}{p \cdot v_1}$$

v = Innenvolumen des Piezometers,

v_1 = Glasmasse des Piezometers in cmm.

Nehmen wir z. B. eine Messung von de Metz. Die Daten für Piezometer I waren: $t = 17{\cdot}6^\circ$ C., $p = 9{\cdot}21$ Atm., $v = 57800$ cmm, $v_1 = 18700$ cmm, $\theta' = 12{\cdot}410$ cmm, $\theta'' = 0{\cdot}800$, $\theta = 13{\cdot}376$, $\gamma = 12{\cdot}495$.

Man bekommt aus den Gleichungen:

$$\beta = 1{\cdot}35 \cdot 10^{-6}$$

und

$$\varkappa = 0{\cdot}94 \cdot 10^{-6}.$$

Als Mittel aus allen Messungen von de Metz fand ich auf 0° C. reduziert

$$\beta = 1{\cdot}19 \cdot 10^{-6} \quad \text{und} \quad \varkappa = 0{\cdot}62 \cdot 10^{-6}.$$

Diese Berechnung gibt einen viel kleineren $\beta = 1{\cdot}19 \cdot 10^{-6}$ als de Metz erhielt, nämlich $3{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$. Für Glas bekommt man $\varkappa = 0{\cdot}62 \cdot 10^{-6}$ oder ein Viertel von dem Werte von de Metz $\varkappa = 2{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$. Es ist auch viel natürlicher, dass ein fester Stoff eine kleinere Kompressibilität hat als eine Flüssigkeit, denn beim Erfrieren sinkt das Volumen im allgemeinen plötzlich und der Stoff wird natürlich immer weniger kompressibel.

Würde man statt der vorigen die Annahme machen, dass das Piezometerglas sich bei einseitigem inneren Druck gar nicht komprimiert oder sogar ausdehnt, so bekommt man nach ähnlichen Formeln β etwas grösser, aber für $\varkappa$ negative Werte, was unmöglich ist. Dies

sind mehr oder weniger unsichere Berechnungen. Die Hauptfrage ist, bleibt das Volumen des Piezometers bei beiderseitigem Druck unverändert? Das haben meine Versuche mit dem Gummiball bejaht. Dann muss die Kompressibilität des Quecksilbers etwas kleiner sein als nach der Methode von Örsted, nämlich

$$\beta = \frac{\theta''}{pv} = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-6}.$$

Ein Beweis dazu ist auch, dass nach den Messungen von de Metz die Volumabnahme θ' bei äusserem Druck fast gleich ist der Volumzunahme bei innerem Druck γ. Er erhielt nämlich in Versuchen mit verschiedenen Piezometern $\theta' - \gamma = -0{\cdot}169$, $+0{\cdot}004$, $+0{\cdot}168$, $+0{\cdot}064$ und $-0{\cdot}062$ ccm. Diese haben den Charakter zufälliger Fehler. θ' ist also gleich γ, d. h. wenn man erst von aussen Druck ausübt und dann von innen, so erreicht das Piezometer seine ursprüngliche Lage. Ich verstehe nicht, wie diese einfache Sache übersehen worden ist. Die Kompressibilität des Quecksilbers ist also kleiner als $1{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ rund etwa $1 \cdot 10^{-6}$ und die des Glases etwas kleiner.

Die einfache theoretisch hergeleitete Gleichung

$$p = \frac{k \cdot R \cdot T}{v} \cdot \frac{v^{1/3}}{v^{1/3} - b^{1/3}} - \frac{a}{v^{2\cdot 5}},$$

$$k = 0{\cdot}845\,, \quad b^{1/3} = x + yt + zt^2,$$

gibt ungefähr den richtigen Wert bei 0° C. $\beta = 1{\cdot}34 \cdot 10^{-6}$. Bei 400° C. gibt sie $\beta = 5{\cdot}80 \cdot 10^{-6}$, einen etwas grösseren Wert als nach der Formel von Dupré sich berechnet nämlich 3·82. Das Verhältnis zwischen diesen Werten ist also nicht dasselbe wie nach der Formel von Dupré. Berechnet man nach dieser Formel

$$\beta_1 = \frac{T' \cdot \alpha' \cdot s^2}{T \cdot \alpha \cdot s_1^2} \beta$$

das Verhältnis der β bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Stoffe, so ist die Übereinstimmung nicht immer gut, z. B. für Benzol erhält man das Verhältnis der β bei 16° und 99° C.

$$k = \frac{\beta_{99}}{\beta_{16}} = \frac{372 \cdot 0{\cdot}00140 \cdot 1{\cdot}137^2}{289 \cdot 0{\cdot}00120 \cdot 1{\cdot}019^2} = 1{\cdot}87\,,$$

während k nach den Messungen von Amagat gleich 2·08 ist. Für Alkohol erhält man 1·99 statt 2·00 zwischen 14° und 99° C. Für Äther 2·90 statt 3·20. Man kann doch hier vermuten, dass die Daten, welche aus Landolt-Börnstein-Roth-Tabellen stammen, alle nicht

so genau sein dürften. Aber das Wasser ist sehr genau untersucht und für dasselbe gilt die Formel gar nicht. Das spezifische Volumen des Wassers nimmt ja von 0° bis 4° C. ab und hat also einen negativen Ausdehnungskoeffizienten α. Wenn man also von diesem Intervall die Kompressibilität β für höhere Temperatur berechnet, bekommt man immer negative Werte, was Unsinn ist. Die Kompressibilität nimmt nach Amagat zwar von 0° $51{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$ bis ungefähr 40° C. $44{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$ ab um dann wieder zu wachsen. Aber wenn man von 20° aus bis 80° C. berechnet, wo das Wasser anscheinend normal sich verhält, so bekommt man auch gar nicht übereinstimmende Werte. Es ist z. B.

t	0°	20°	40°	85°
$10^4 \cdot \alpha$	− 0·59	+ 2·1	+ 3·9	+ 6·9
Spez. Gewicht	1·000	0·998	0·992	0·919
Sollwert $\beta \cdot 10^6$	+ 51·1	+ 46·8	+ 44·9	+ 47·0
Dupré, aus 20° ber. $\beta \cdot 10^6$	− 12·2	(+ 46·8)	+ 94·0	+ 247

Das Wasser ist ja in vieler Hinsicht anormal, aber wenn die Formel thermodynamisch hergeleitet ist, so sollte sie doch richtige Werte geben, wie z. B. die Formel von Clausius-Clapeyron auch für Wasser gültig ist. Die Frage, ob sie genau für Quecksilber gilt, bleibt ja dann auch offen. Ich will deshalb nicht behaupten, dass meine obige Formel die richtigen Werte gibt. Aber sie gibt Werte für β die näher den meiner Meinung nach richtigen Werten von Örsted und Jamin sind.

Entwicklung neuer Formeln.

Nimmt man $\alpha = 1{\cdot}805 \cdot 10^{-4}$ an und bei 0° C. $\beta = 1{\cdot}620 \cdot 10^{-6}$, woraus die Werte für andere Temperaturen nach der Formel von Dupré hergeleitet werden, so bekommt man nach folgenden Formeln die Werte in der nachstehenden Tabelle.

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{1}{v \cdot \beta}; \qquad -\frac{dp_a}{dv} = \frac{2{\cdot}5\,a}{v^{3\cdot5}}; \qquad a = 4{\cdot}7969 \cdot 10^7;$$

$$\frac{dp_k}{dv} = \frac{dp}{dv} - \frac{dp_a}{dv}; \qquad \frac{dp}{dT} = \frac{\alpha}{\beta}; \qquad \frac{dv}{dT} = \alpha \cdot v\,.$$

Aus

$$p = p_k - p_a = \frac{v^{1/3}}{v^{1/3} - b^{1/3}} \cdot \frac{R_1 T}{v} - \frac{a}{v^{2\cdot5}}$$

erhält man:

$$\frac{dp}{dv} = -R_1 T \frac{3 v^{1/3} - 2 b^{1/3}}{3 v^{5/3} (v^{1/3} - b^{1/3})^2} - \frac{dp_a}{dv}$$

und daraus:

$$R_1 = -\frac{v \cdot p_a^2}{3 v T \frac{dp_k}{dv} + 2 T p_a}$$

und dann:

$$b^{1/3} = v^{1/3} - \frac{R_1 \cdot T}{v^{2/3} \cdot p_a}.$$

$T^0 A$	v ccm	$v^{1/3}$ ccm	p_a Atm.	$\alpha \cdot 10^4$	$\beta \cdot 10^6$	$-\frac{dp_k}{dv}$	$-\frac{dp_a}{dv}$	$-\frac{dp}{dv}$	R_1	$b^{1/3}$	b
273	14·754	2·4527	57360	1·805	1·620	51550	9718	41832	82·07	2·3878	13·614
373	15·024	2·4676	54825	1·805	2·295	38120	9120	29000	75·30	2·3835	13·542
473	15·297	2·4824	52412	1·805	3·017	30230	8565	21665	69·26	2·3808	13·495
573	15·575	2·4974	50105	1·805	3·788	24990	8041	16949	63·93	2·3802	13·485
673	15·859	2·5124	47894	1·805	4·614	21220	7548	13672	59·16	2·3807	13·494

Setzt man drei von den obigen R_1-Werten in eine Interpolationsgleichung

$$R_1 = c + dT + eT^2$$

ein, so bekommt man drei Gleichungen, aus denen man c, d und e berechnen kann. Man bekommt z. B.

$$R_1 = 104{\cdot}0 - 0{\cdot}0895\, T + 3{\cdot}40 \cdot 10^{-5} \cdot T^2,$$

welche genau alle Tabellenwerte R_1 wiedergibt. $b^{1/3}$ ist konstant zwischen 473 und 673° A, so dass man mit nur zwei neuen Konstanten eine Gleichung erhält, die zwischen 473 und 673° A alle Werte genau wiedergibt. Die Gleichung gibt viel zwangloser die Werte β von Jamin als die grösseren. Ob dieselbe noch besser kleinere Werte, z. B. $\beta = 1 \cdot 10^6$ gibt, könnte weiter geprüft werden.

Anstatt der theoretisch richtigen Form

$$f = \frac{v^{1/3}}{v^{1/3} - b^{1/3}}$$

kann man auch die Form

$$f_1 = \frac{v}{v - b}$$

anwenden, denn wenn v und b nahe gleich gross sind, so ist $f = 3 f_1$, wie man sich leicht z. B. durch numerische Rechnungen überzeugen kann. Diese Form gibt einen besseren Anschluss an die gewöhnliche

Gleichung für Gase, aber vielleicht gibt sie nicht ganz so genaue numerische Resultate.

Man bekommt so die Gleichung fast in der Form von van der Waal

$$p = \frac{3kRT}{v-b} - \frac{a}{v^{2\cdot5}} = \frac{R_1 T}{v-b} - \frac{a}{v^{2\cdot5}} = p_k - p_a,$$

mit welcher man viel einfacher rechnet. Will man nun, dass die Gleichung die Werte α und β der obigen Tabelle wiedergibt, so berechnet man die entsprechenden b und R_1 für verschiedene Temperaturen auf folgende Weise. Man erhält aus der Gleichung:

$$b = v - \frac{R_1 T}{p_a}$$

$$\frac{dp}{dv} = \frac{dp_k}{dv} - \frac{dp_a}{dv} = -\frac{R_1 T}{(v-b)^2} - \frac{dp_a}{dv},$$

und wenn man b einführt:

$$\frac{dp}{dv} + \frac{dp_a}{dv} = \frac{dp_k}{dv} = -\frac{p_a^2}{R_1 T}$$

oder

$$R_1 = -\frac{p_a^2}{\frac{dp_k}{dv}\cdot T}.$$

Nimmt man v, p_a und $\frac{dp_k}{dv}$ aus der obigen Tabelle, bekommt man:

T	R_1	b	R_1 wenn $b = 13{\cdot}600$
273	233·7	13·641	242·4
473	192·3	13·562	188·1
673	160·8	13·600	160·8

b wächst unregelmässsig, aber ziemlich wenig. Nehmen wir in erster Annäherung an, dass b konstant und gleich 13·600 wäre, dann erhält man aus der entsprechenden obigen Formel für R_1 die Werte in der letzten Kolumne. Sucht man für diese Werte eine Interpolationsformel, so passt dazu wohl am besten eine hyperbolische Gleichung, die bei höheren T für R_1 den Wert in der Gasgleichung 82 gibt. Eine solche Formel ist

$$(R_1 - 82)(T - k_2) = k_3.$$

Setzt man hierin die Werte für $T = 273$ und 673° ein, so bekommt man:

$$R_1 = \frac{R(T+869)}{T+113}; \qquad R = 82$$

und

$$p = \frac{RT(T+869)}{(v-b)(T+113)} - \frac{a}{v^{2\cdot 5}}; \qquad a = 4\cdot 7969 \cdot 10^7;$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{R(T^2+226\,T+98200)}{(T+113)^2(v-b)}; \qquad b = 13\cdot 600$$

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{RT(T+869)}{(T+113)(v-b)^2} + \frac{2\cdot 5 \cdot a}{v^{3\cdot 5}}.$$

Nach diesen Gleichungen berechnen sich folgende Werte:

T	$\frac{dp}{dT}$	$-\frac{dp}{dv}$	$\alpha \cdot 10^4$		$\beta \cdot 10^6$	
			ber.	Sollwert	ber.	Sollwert
273	112	39900	1·90	1·81	1·69	1·62
473	60·5	22200	1·78	1·81	2·94	3·03
673	41·4	13800	1·88	1·81	4·57	4·62
873	31·4	8900	2·14	1·81	6·84	ca. 7

Für eine so einfache Formel stimmen die Werte gut überein, dieselbe hat ja nur 5 Konstanten und gibt auch bei höheren Temperaturen für R_1 den Wert für Gase 82. Würde man noch für b eine Interpolationsgleichung berechnen, so würden die α und β noch genauer wiedergegeben und zwar von einer Formel mit 7 Konstanten. Es erübrigt noch zu sehen, ob die Formel genauer an noch kleinere Werte von β passt.

Helsingfors (Finnland).
14. Februar 1924.

Tellurige Säure als Base.

Von

J. Kasarnowsky.

(Eingegangen am 24. 2. 24.)

A. Einleitung.

Tellurige Säure zeigt bekanntlich amphoteren Charakter[1]), indem sie einerseits mit Alkalien Tellurite, andererseits mit Säuren Tellursalze bildet. Letztere enthalten als Kation Te^{4+}, dessen Existenz in salzsaurer $TeCl_4$-Lösung durch Potentialmessungen bestätigt werden konnte[2]). Das Potential einer umkehrbaren Metallelektrode $Me \mid Me^{n(+)}$ ändert sich nämlich nach der Nernstschen Gleichung beim Verdünnen der Lösung auf das zehnfache (bei 18°) um

$$\varDelta\varepsilon = \frac{0.058}{n} \text{ Volt}$$

(dabei ist vollständige Dissoziation oder ein konstanter Dissoziationsgrad vorausgesetzt), woraus sich für die Valenz n des elektromotorisch wirksamen Ions ergibt

$$n = \frac{0.058}{\varDelta\varepsilon}.$$

Im Falle des Systems $Te \mid TeCl_4$, HCl war beim Verdünnen der Lösung mit Salzsäure derselben Konzentration $\varDelta\varepsilon = 0.0144$. Wir erhalten $n = 4.0$. Damit ist die Existenz des Ions Te^{4+} in wässeriger Lösung bewiesen.

Die in Wasser wenig lösliche tellurige Säure zeigt in Salzsäure eine beträchtliche Löslichkeitserhöhung, wobei neben Oxychloriden Tellurtetrachlorid entsteht etwa nach

$$H_2TeO_3 + 4\,HCl = TeCl_4 + 3\,H_2O\,. \tag{1}$$

[1]) Berzelius, Gmelin Kraut, Bd. III, 2.

[2]) J. Kasarnowsky, Z. f. anorg. u. allgem. Chemie **128**, 17 (1923).

Eine nähere Untersuchung dieses Vorganges gibt uns Aufschluss über das Verhalten der tellurigen Säure als Base[1])

B. Experimenteller Teil.

Es sollte zunächst die Löslichkeit von H_2TeO_3 in Salzsäure verschiedener Konzentration bestimmt und dann in den Gleichgewichtslösungen der Gesamttellurgehalt, ferner die Konzentration der H^+- und Te^{4+}-ionen ermittelt werden. Die Bestimmung des Tellurs geschah nach der Methode von Jannasch[2]) durch Reduktion mit Hydrazinhydrat, wobei das abgeschiedene *Te* im Goochtiegel gewogen wurde.

Die Grössen $[H^+]$ und $[Te^{4+}]$ sollten auf elektrometrischem Wege gefunden werden. Dies gelang aber im Falle der H^+-Konzentration nicht, weil Wasserstoff offenbar am Platin Tellur abscheidet, wodurch das Potential stark nach edleren Werten hin verschoben wird. Hier führten Leitfähigkeitsmessungen zum Ziel, indem das Leitvermögen einer solchen Gleichgewichtslösung fast ausschliesslich durch die freie Salzsäure bedingt wird; die Konzentrationen der vom $TeCl_4$ stammenden Te^{4+}- und Cl^--Ionen sind meist zu vernachlässigen.

Dagegen konnte die Te^{4+}-Konzentration durch Potentialmessung ziemlich glatt ermittelt werden (siehe weiter unten).

1. Herstellung der Gleichgewichtslösungen.

Reines Tellur (siehe weiter unten) wurde in verdünnter HNO_3 gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand in 10%iger *KOH* gelöst. Nach Zusatz eines Tropfens Phenolphthalein wurde zu der erhaltenen Telluritlösung aus einer Bürette bei 0° tropfenweise bis zur Entfärbung verdünnte Salpetersäure zugesetzt. Dabei fällt tellurige Säure als schneeweisser zuerst flockiger, dann sehr feinpulverig werdender, amorpher Niederschlag, der auf der Nutsche mit viel eiskaltem Wasser gewaschen und unter Wasser aufbewahrt wird. Passende Mengen des so erhaltenen Präparates wurden mit Salzsäure bestimmter Konzentration für 3—4 Stunden auf die Schüttelmaschine gebracht und dann nach längerem Stehen im Thermostaten bei 18° die Leitfähigkeit ermittelt. Kontrollversuche zeigten, dass bei weiterem Schütteln das Leitvermögen sich nicht mehr ändert und somit das Gleichgewicht zwischen Lösung und Bodenkörper erreicht ist. Darauf konnte zur Potentialmessung geschritten werden.

---

[1]) Über amphotere Metallhydroxyde vgl. z. B. Wood und Collins, Journ. Chem. Soc. **121**, **122**, 441 (1922); ferner Frick, Zeitschr. f. Elektrochemie **26** (1920).

[2]) Ber. **31**, 2393 (1898).

Im Laufe der Versuche wurde dann die Beobachtung gemacht, dass in HCl-Lösungen, die stärker als etwa 0·01 norm. sind, tellurige Säure als Bodenkörper nicht beständig ist, sondern eine Umwandlung erleidet, die sich in der Annahme einer kristallinischen Struktur äusserte. Der neue Bodenkörper enthält kein Chlor (die Lösung in HNO_3 gibt mit $AgNO_3$ keine Fällung), ist also Tellurdioxyd.

Wir haben somit bei unseren Gleichgewichten streng zwischen zwei Fällen zu unterscheiden:

I. Tellurige Säure als Bodenkörper.

II. Tellurdioxyd als Bodenkörper.

Schon bei Berzelius[1]) findet sich die Angabe, dass TeO_2 in Salzsäure weniger löslich sei als H_2TeO_3. Dies konnte bestätigt werden. Da tellurige Säure kolloidale Lösungen bildet, stösst hier eine genauere Löslichkeitsbestimmung auf Schwierigkeiten, dagegen können zum Vergleich der beiden Systeme (mit H_2TeO_3 bzw. mit TeO_2 als Bodenkörper) die Te^{4+}-Konzentrationen herangezogen werden (siehe weiter unten).

Tabelle 1 enthält Angaben über die Löslichkeit von TeO_2 in Salzsäure. Die Konzentrationen sind in Molen pro Liter ausgedrückt.

Tabelle 1.

Bodenkörper TeO_2.

Mole HCl im Liter	Mole TeO_2 im Liter
0·10	$0{\cdot}57 \cdot 10^{-3}$
0·22	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$
0·46	$3{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$
0·92	$9{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$

2. Potentialmessungen.

Da das Normalpotential des Tellurs ${}_0\varepsilon_{h\,Te\,|\,Te^{4+}}$ bekannt ist[2]), können wir durch Potentialmessung mit Hilfe einer Tellurelektrode zur Kenntnis der Te^{4+}-Konzentration einer gegebenen Lösung gelangen. Als Vergleichselektrode diente stets die Dezinormalkalomelelektrode. Das Gefäss mit der Gleichgewichtslösung (ein Pulvergläschen von etwa 20 ccm Inhalt) war durch einen vierfach durchbohrten Stopfen verschlossen, durch welchen zwei Glasrohre zum Ein- und Austritt des

[1]) Loc. cit.

[2]) Loc. cit. und Notiz in der Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **130** (1923).

Gases, ein elektrolytischer Heber und die Tellurelektrode geführt waren. Die Verbindung mit der Normalelektrode geschah mittels Heber[1]) und zweier Zwischengefässe, wovon das eine mit KCl-Lösung bestimmter Konzentration (siehe weiter unten) und das andere mit 0·1 norm. KCl-Lösung beschickt war. Es wurde meist in CO_2-Atmosphäre gearbeitet. Bei den Lösungen in 0·001 norm. bis 0·01 norm. HCl, welche tellurige Säure als Bodenkörper enthielten, wurden die Potentiale mit Hilfe eines Quadrantenelektrometers gemessen. Hier ist nämlich wegen der kleinen Te^{4+}-Konzentration die Verwendung einer Methode von Vorteil, welche ohne Stromentnahme arbeitet. Es wurde die Quadrantenschaltung benutzt. Die Ableseempfindlichkeit betrug 0·3 Millivolt. Bei den Daten, die sich auf TeO_2 als Bodenkörper beziehen, geschahen die Messungen mit Hilfe der Poggendorffschen Kompensationsmethode unter Benutzung eines Kapillarelektrometers als Nullinstrument. In diesem Falle konnte auf 0·1 Millivolt genau abgelesen werden. Die Beobachtungen wurden stets bis zur zeitlichen Konstanz geführt. Eine besonders rasche Einstellung erzielt man dadurch, dass die Tellurelektrode während 2—3 Minuten anodisch in Salzsäure (1 : 1) vorpolarisiert wird. Man wäscht dann mit stark verdünntem Ammoniakwasser und Wasser und evakuiert während 10 Minuten. Sämtliche Messungen wurden bei 18° ausgeführt.

Bei den Daten der Tabelle 2 konnten die Diffusionspotentiale nach Bjerrum[2]) durch Zwischenschalten einer gesättigten und halbgesättigten KCl-Lösung eliminiert werden. Bei den Angaben der Tabelle 3 dagegen wurde stets eine KCl-Lösung dazwischengeschaltet, deren Konzentration der HCl-Konzentration in der Versuchslösung gleich war. Das Diffusionspotential $\underset{\longrightarrow}{HCl \mid KCl}$ ist in diesem Falle nahezu konstant und beträgt[3]) 0·0286 Volt. Da die Tellurelektrode der Kalomelelektrode gegenüber stets positiv war, muss das berechnete Diffusionspotential zum gemessenen Potentialwert hinzuaddiert werden.

Die Tabellen 2 und 3 enthalten die gewonnenen Resultate. Mit TeO_2 als Bodenkörper gelang es nicht in HCl-Konzentrationen, die kleiner als 0·2 norm. waren, definierte Werte zu erhalten. Tellurige Säure dagegen zeigte sich in stärkerer als 0·01 norm. Salzsäure unbeständig. Dadurch werden die der Messung zugänglichen Konzentrationsgebiete ziemlich eng.

---

[1]) Die Heber waren durch Stopfen aus Filtrierpapier verschlossen.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 429 (1905).

[3]) Nernst, Wied. Ann. **45**, 353, 360 (1892).

Tabelle 2.
Bodenkörper H_2TeO_3.

I	II	III	IV
HCl-Konz.	ε	$\varepsilon_{korr.}$	Te^{4+}-Konz.
0·001	0·095	0·095	$0{\cdot}49 \cdot 10^{-9}$
0·005	0·126	0·127	$0{\cdot}78 \cdot 10^{-7}$
0·01	0·143	0·145	$0{\cdot}14 \cdot 10^{-5}$

Die zeitlichen Schwankungen betragen 3—4 Millivolt.

Tabelle 3.
Bodenkörper TeO_2.

I	II	III	IV
HCl-Konz.	ε	$\varepsilon_{korr.}$	Te^{4+}-Konz.
0·22	0·1375	0·1661	$0{\cdot}39 \cdot 10^{-4}$
0·458	0·1529	0·1815	$0{\cdot}39 \cdot 10^{-3}$
0·73	0·1645	0·1931	$0{\cdot}29 \cdot 10^{-2}$
0·914	0·1692	0·1978	$0{\cdot}60 \cdot 10^{-2}$

Unter I steht die Konzentration der Versuchslösung an HCl. Diese Grösse ist in der Tabelle 2 einfach gleich der Konzentration der zugesetzten Salzsäure genommen (der Fehler wird nicht gross sein, da die gelösten Tellurmengen relativ gering sind). In der Tabelle 3 sind dagegen die $[HCl]$-Werte aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet[1].

Unter II stehen die gemessenen Potentialwerte in Volt.

Unter III stehen die unter Berücksichtigung des Diffusionspotentials korrigierten Potentialwerte.

Unter IV stehen die daraus berechneten Te^{4+}-Konzentrationen in Molen pro Liter.

Der Berechnung liegt das experimentell bestimmte Normalpotential des Tellurs[2] ${}_0\varepsilon_{hTe\,|\,Te^{4+}} = +0{\cdot}567$ zugrunde, ${}_0\varepsilon_c$ wird somit $+0{\cdot}230$. Wenn wir ${}_0\varepsilon_c - \varepsilon_{korr.}$ mit $\Delta\varepsilon$ bezeichnen, haben wir

$$\Delta\varepsilon = \frac{0{\cdot}058}{4} \log \frac{1}{x} \quad \text{und}$$

$$\log x = -\frac{\Delta\varepsilon}{0{\cdot}0145},$$

wo x die gesuchte Te^{4+}-Konzentration bedeutet.

[1] Wegen der Leitfähigkeit der vom $TeCl_4$ stammenden Te^{4+}- und Cl^--Ionen wurde eine kleine Korrektur angebracht, welche 0·6 % nicht überstieg.

[2] J. Kasarnowsky, loc. cit.

Man sieht, wie enorm rasch die Te^{4+}-Konzentration bei Zunahme des Säuregehaltes wächst. Beim Übergang von 0·001 norm. zu 0·01 norm. HCl z. B. wird die Te^{4+}-Konzentration etwa 3000 mal grösser (Tabelle 2).

3. Die wässerige Lösung der tellurigen Säure.

Über die Löslichkeit der tellurigen Säure finden sich in der Literatur keine Angaben. Zur Orientierung wurde deshalb von einer bei 18° gesättigten H_2TeO_3-Lösung 100 ccm abpipetiert und nach Zusatz von Salzsäure mit SO_2 gefällt. Der Niederschlag wurde im Goochtiegel gewogen und betrug 0·0080 g. Eine gesättigte H_2TeO_3-Lösung enthält danach bei 18° 0.0006 Mole im Liter. Dieser Wert ist jedoch bloss als oberer Grenzwert zu betrachten, denn der kolloidal gelöste Anteil wurde hier mitbestimmt.

Ferner wurde versucht, auf elektrometrischem Wege unter Verwendung einer Wasserstoffelektrode die H^+-Konzentration einer gesättigten H_2TeO_3-Lösung zu ermitteln. Da deren Dissoziationskonstanten bekannt sind[1]), liesse sich dann die Löslichkeit berechnen. Es zeigte sich jedoch, dass auch hier eine Abscheidung von Tellur stattfindet, was die Messung unmöglich macht. Direkte Leitfähigkeitsmessungen unter Anwendung von sehr reinem Wasser könnten hier vielleicht zum Ziele führen.

Um Aufschluss über die Te^{4+}-Konzentration in der wässerigen H_2TeO_3-Lösung zu erhalten, wurde die Kette

$$- Te \mid H_2TeO_3 \text{ ges., } 0{\cdot}1 \text{ n. } KCl \mid 0{\cdot}1 \text{ n. } KCl \mid 0{\cdot}1 \text{ n. } KCl, Hg_2Cl_2 \mid Hg \, ^+$$

mit Hilfe des Quadrantenelektrometers gemessen. Ich mass gleichzeitig mit zwei Tellurelektroden. Die Potentialwerte waren nach der Einstellung (welche bis 12 Stunden erforderte) bis auf einige Millivolt konstant und reproduzierbar, falls die Elektroden vorpolarisiert wurden (siehe weiter oben). Aus vier Bestimmungen ergab sich im Mittel $\varepsilon = -0{\cdot}055 \pm 0{\cdot}006$ in Übereinstimmung mit dem von Euler[2]) gemessenen Wert $-0{\cdot}051$.

Für die Te^{4+}-Konzentration berechnet sich analog wie oben die Grössenordnung $0{\cdot}2 \cdot 10^{-19}$. Wir werden im theoretischen Teil diesen Wert benutzen, um zu einem Näherungswert für die Löslichkeit der tellurigen Säure zu gelangen.

---

1) Chem. Zentralbl. **1920**, III, 811.

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **41**, 93 (1904); dagegen gibt Le Blanc den Wert —0·25 an, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 649 (1906).

4. Reinigung des Tellurs[1].

Das Kahlbaumsche Tellur in Stangen wurde zunächst nochmals gefällt. Die weitere Reinigung geschah durch kathodische Auflösung, wobei die rote K_2Te_2-Lösung zugleich filtriert wurde, indem das Kathodenrohr durch ein Stück Leinwand unterbunden war. Das erhaltene Tellur wurde schliesslich noch im Vakuum bei 0·001 bis 0·01 mm aus einem Porzellanschiffchen destilliert. Um eine Elektrode daraus anzufertigen, wurde ein in ein Glasrohr eingeschmolzener Platindraht glühend gemacht und an ein Stück Tellur gedrückt[2]. Die Verbindungsstellen zwischen Tellur und Platin und der Platintraht waren paraffiniert, so dass nur Tellur mit der Lösung in Berührung kam.

C. Theoretischer Teil.

1. Die Reaktionsgleichung.

Die ermittelten experimentellen Daten (Tabelle 2 und 3) sollen nun zur Feststellung der Reaktionsgleichung benutzt werden. Statt (1) können wir schreiben

$$H_2TeO_3 + 4\,H^+ = Te^{4+} + 3\,H_2O. \qquad (2)$$

Falls unsere Annahme richtig ist, muss die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf (2) zu der beobachteten Abhängigkeit zwischen Te^{4+}- und H^+-Konzentrationen und damit auch zwischen den gemessenen Tellurpotentialen und der H^+-Konzentration führen. Da wir mit festen Bodenkörpern arbeiteten, liefert die Reaktionsisotherme in beiden Fällen die Beziehung

$$\frac{[Te^{4+}]}{[H^+]^4} = \text{const.},$$

wobei der Zahlenwert der Konstante natürlich nicht derselbe ist. Für zwei Gleichgewichtslösungen mit demselben Bodenkörper folgt daraus

$$\frac{[Te^{4+}]_1}{[Te^{4+}]_2} = \frac{[H^+]_1^{\,4}}{[H^+]_2^{\,4}}. \qquad (3)$$

Bezeichnen wir die entsprechenden Tellurpotentiale mit ε_1 und ε_2, so wird

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{0{\cdot}058}{4} \log \frac{[Te^{4+}]_1}{[Te^{4+}]_2}$$

---

[1]) Zeitschr. f. anorgan. u. allgem. Chemie **128**, 17 (1923).

[2]) Die Potentialwerte werden nicht geändert, falls man Tellur und Platin rein mechanisch verbindet.

und nach Einsetzen von (3) erhalten wir

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 0{\cdot}058 \log \frac{[H^+]_1}{[H^+]_2}.$$

Das heisst: Die Tellurelektrode reagiert auf eine Änderung der Wasserstoffionenkonzentration wie eine Wasserstoffelektrode. In den Tabellen 4 und 5 sind die derart berechneten Potentialwerte mit den gefundenen verglichen.

Tabelle 4.
Bodenkörper H_2TeO_3.

I	II	III	IV	V
HCl-Konz.	H^+-Konz.	ε gef.	ε ber.	Δ
0·001	0·00099	0·095	0·087	— 0·008
0·005	0·00485	0·127	(0·127)	—
0·01	0·0092	0·145	0·144	+ 0·001

Tabelle 5.
Bodenkörper TeO_2.

I	II	III	IV	V
HCl-Konz.	H^+-Konz.	ε gef.	ε ber.	Δ
0·22	0·197	0·1661	0·1649	+ 0·0012
0·458	0·395	0·1815	0·1824	— 0·0009
0·73	0·604	0·1931	(0·1931)	—
0·914	0·733	0·1978	0·1980	— 0·0002

Unter I und II stehen die *HCl*-, bzw. die aus $\frac{\Delta}{\Delta_\infty}$ berechneten H^+-Konzentrationen[1]) der Gleichgewichtslösungen.

Unter III die gefundenen Potentialwerte in Volt.

Unter IV die berechneten Potentialwerte.

Unter V die Differenz zwischen den gefundenen und berechneten Werten.

Die Übereinstimmung ist — besonders in Tabelle 5 — befriedigend. Das angegebene Reaktionsschema ist somit bewiesen.

Wir können jetzt auch für unsere beiden Systeme die Konstanten berechnen. Die Tabellen 6 und 7 zeigen den Grad der Übereinstimmung.

---

[1]) Nach der modernen Theorie wären hier die Aktivitätskoeffizienten zu setzen. Dieselben sind aber bis jetzt nur für stark verdünnte Lösungen sicher bekannt, wo sie mit den hier benutzten „scheinbaren" Dissoziationsgraden nahezu zusammenfallen.

Tabelle 6.
Bodenkörper H_2TeO_3.

HCl-Konzentration	H^+-Konzentration	Te^{4+}-Konzentration	$\frac{[Te^{4+}]}{[H^+]^4} = K_I$
0·001	0·00099	$0·49 \cdot 10^{-9}$	$0·51 \cdot 10^3$
0·005	0·00485	$0·78 \cdot 10^{-7}$	$0·14 \cdot 10^3$
0·01	0·0092	$0·14 \cdot 10^{-5}$	$0·19 \cdot 10^3$
			im Mitttel etwa $0·3 \cdot 10^3$

Tabelle 7.
Bodenkörper TeO_2.

HCl-Konzentration	H^+-Konzentration	Te^{4+}-Konzentration	$\frac{[Te^{4+}]}{[H^+]^4} = K_{II}$
0·22	0·197	$0·39 \cdot 10^{-4}$	0·026
0·458	0·395	$0·39 \cdot 10^{-3}$	0·016
0·73	0·604	$2·9 \cdot 10^{-3}$	0·022
0·914	0·733	$6·0 \cdot 10^{-3}$	0·021
			im Mittel 0·021

Für das Verhältnis $\frac{K_I}{K_{II}}$ finden wir etwa 15000. Bei gleicher H^+-Konzentration enthält somit die Lösung mit H_2TeO_3 als Bodenkörper etwa 15000 mal mehr Te^{4+}-Ionen als diejenige mit TeO_2. Letztere ist in bezug auf H_2TeO_3 15000 mal verdünnter als die erstere. Da

$$K_I = \frac{[Te^{4+}]}{[H^+]^4} = \frac{[Te^{4+}][OH^-]^4}{(0·7 \cdot 10^{-14})^4},$$

erhält man für das Löslichkeitsprodukt:

$$K'_L = [Te^{4+}][OH^-]^4 = 0·7 \cdot 10^{-54}.$$

Vergleicht man die Gesamttellurkonzentration $[Te]$ (Tabelle 1) mit der Te^{4+}-Konzentration bei wachsendem Gehalt an Salzsäure (Tabelle 7), so zeigt sich, dass die Te^{4+}-Konzentration viel rascher zunimmt. Während diese um das 150 fache ansteigt, nimmt jene bloss etwa um das 7 fache zu. Dies ist offenbar der Bildung von Cl-armen Oxychloriden zuzuschreiben. Bei steigendem HCl-Gehalt überwiegt das Tellurchlorid immer mehr über die Oxychloride. Tabelle 8 veranschaulicht angenähert diesen Gang.

Tabelle 8.
Bodenkörper TeO_2.

HCl-Konzentration	$\frac{[Te^{4+}]}{[Te]}$
0·22	0·032
0·46	0·104
0·92	0·66

Wir sehen, dass in 0·92 norm. HCl mindestens $^2/_3$ des gesamten Tellurs als Tellurtetrachlorid vorhanden sind.

2. Löslichkeit und Dissoziationskonstante K_b der tellurigen Säure.

Mit Hilfe der Beziehung

$$\frac{[Te^{4+}]}{[H^+]^4} = 300,$$

welche für eine gesättigte H_2TeO_3-Lösung gilt, können wir aus der Konzentration der einen Ionenart diejenige der anderen berechnen. Im experimentellen Teil wurde die Te^{4+}-Konzentration einer gesättigten H_2TeO_3-Lösung zu $0{\cdot}2 \cdot 10^{-19}$ gefunden; die zugehörige H^+-Konzentration beträgt dann:

$$[H^+] = \sqrt[4]{\frac{92 \cdot 10^{-19}}{300}} = 0{\cdot}3 \cdot 10^{-5}.$$

Für die Dissoziationskonstante

$$K_1 = \frac{[H^+][HTeO_3^-]}{[H_2TeO_3]}$$

hat Blanc[1]) den Wert $2 \cdot 10^{-3}$ ermittelt, während die Dissoziation in der zweiten Stufe hier gänzlich zurücktritt. Die Konzentration des undissoziierten Anteiles wird

$$[H_2TeO_3] = \frac{(0{\cdot}3 \cdot 10^{-5})^2}{2 \cdot 10^{-3}} = 0{\cdot}45 \cdot 10^{-8}.$$

Danach ist die Dissoziation in der ersten Stufe praktisch vollständig.

Für die Totallöslichkeit der tellurigen Säure hat man somit $0{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$ zu setzen, für die partielle Löslichkeit (Konzentration der Molekülart H_2TeO_3) $0{\cdot}45 \cdot 10^{-8}$.

Jetzt können wir mit Hilfe des oben ermittelten Löslichkeitsproduktes K_L die Dissoziationskonstante K_b der tellurigen Säure als Base

1) Chem. Zentralbl. III, 811 (1920).

berechnen. Da über das Tellurhydroxyd $Te(OH)_4$ nichts bekannt ist, handelt es sich hier um eine „scheinbare" Dissoziationskonstante. Wir erhalten:

$$K_b = \frac{[Te^{4+}][OH^-]^4}{[H_2TeO_3]} = \frac{K_L}{0{\cdot}45 \cdot 10^{-8}} = \frac{0{\cdot}7 \cdot 10^{-54}}{0{\cdot}45 \cdot 10^{-8}} = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-46}.$$

Tellurige Säure gehört also zu den schwächsten Basen. Die Kenntnis der beiden Konstanten (als Säure und als Base) gestattet diejenige H^+-Konzentration zu berechnen, bei der die Konzentrationen der Anionen ($HTeO_3^-$) gleich ist derjenigen der Kationen (Te^{4+}). Man findet den Wert 0·002. Bei Gegenwart einer 0·002 norm. H^+-Konzentration wird also die Dissoziation als Säure so weit zurückgedrängt und diejenige als Base so weit gefördert, dass beide einander gleich werden.

Wir können jetzt auch die Gleichgewichtskonstante des Systems

$$Te^{4+} + 6\,OH^- = TeO_3^{--} + 3\,H_2O$$

angeben. $[TeO_3^{--}]$ in einer gesättigten H_2TeO_3-Lösung ergibt sich aus

$$K_2 = \frac{[H^+][TeO_3^{--}]}{[HTeO_3^-]} = 10^{-8} \text{ zu } 10^{-8}.$$ [1]

Für die gesuchte Konstante erhält man

$$K_3 = \frac{[Te^{4+}][OH^-]^6}{[TeO_3^{--}]} = \frac{0{\cdot}2 \cdot 10^{-19} \cdot (0{\cdot}2 \cdot 10^{-8})^6}{10^{-8}} = 1{\cdot}3 \cdot 10^{-64}.$$

[Früher[2]) fand ich von unsicheren Daten ausgehend den Wert $3{\cdot}4 \cdot 10^{-47}$.] Diese Grösse ist ein Mass für die Tendenz des Te^{4+}-Ions zur Komplexbildung und zugleich für den amphoteren Charakter der tellurigen Säure.

In der Triade *S*, *Se*, *Te* nimmt die Tendenz der Ionen X^{4+} zur Komplexbildung vom Tellur zum Schwefel sehr stark zu[3]). Wir kennen daher kein freies Schwefelion S^{4+}. Dementsprechend nimmt der amphotere Charakter des Typus H_2XO_3 vom Schwefel zum Tellur zu. Nach der elektrostatischen Theorie der chemischen Affinität (Kossel,

---

1) Blanc, loc. cit.

2) Diss., Zürich 1915; Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **128**, 17 (1923).

3) Bemerkenswert ist, dass im geschmolzenen Zustand $TeCl_4$ ein sehr guter Leiter ist, während $SeCl_4$ nur mässig leitet. Wir können auch dies auf die grössere Fähigkeit des Selenions zur Komplexbildung (hier Selbstkomplexbildung) zurückführen. Siehe Biltz, Zeitschr. f. physik. Chemie **100** (1922).

Born) lässt sich dieser Gang durch den wachsenden Atomradius erklären[1]).

Die untersuchte Reaktion (2) ist noch deshalb von Interesse, weil sie ein anschauliches Beispiel für die Kosselsche Säuretheorie[2]) bildet. In der Tat erscheint es sehr natürlich, in der tellurigen Säure als Zentralatom das Ion Te^{4+} anzunehmen, welches leicht abdissoziiert und im freien Zustand erhalten werden kann. Hier kommt also ein der gegen die genannte Theorie erhobenen Einwände — die Nichtexistenz der positiv geladenen Zentralatome als freie Ionen — in Wegfall. Zugleich findet der amphotere Charakter eine einfache Deutung.

3. Stabilitätsverhältnisse der tellurigen Säure.

Schon bei Berzelius[3]) findet sich die Angabe, dass tellurige Säure sehr leicht in TeO_2 und H_2O zersetzlich sei. Das gefällte amorphe Hydrat muss mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft unterhalb 12° getrocknet werden. Bei 40° und oft schon bei tieferer Temperatur wird es durch Übergang in TeO_2 körnig (Berzelius). Wir haben beobachtet, dass H_2TeO_3 sich unter Wasser mehrere Tage aufbewahren lässt, während bei Gegenwart von Salzsäure die Umwandlung stark beschleunigt wird. Offenbar handelt es sich hier um eine katalytische Wirkung.

Um Aufschluss über die Verhältnisse zu bekommen, wollen wir zunächst aus thermischen Daten die Bildungswärme des Hydrates aus Tellurdioxyd und Wasser berechnen. Es ergibt sich:

$$[Te] + (O_2) + H_2O = [H_2TeO_3] + 77{\cdot}2\,k\text{ cal.}^{4)}$$
$$[TeO_2] = [Te] + (O_2) - 87{\cdot}1\,k\text{ cal.}^{5)}$$
$$\overline{[TeO_2] + H_2O = [H_2TeO_3] - 9{\cdot}9\,k\text{ cal.}}$$

Man sieht, dass die Hydratbildung hier ein stark endothermer Vorgang ist. Aus Anhydrid und Wasser gelingt es nicht, die Säure herzustellen. Der Versuch zeigte, dass TeO_2 die Leitfähigkeit des Wassers nicht merklich erhöht. Tellurige Säure nimmt eine Sonderstellung ein, indem sie unter den bisher untersuchten Hydraten[6]),

---

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Nach der interessanten Studie von W. Biltz [Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **133**, 320 (1924)], wäre dies den mit der Elektronenzahl wachsenden Bornschen Abstossungskräften zuzuschreiben.

[2]) Ann. d. Physik **49**, 229 (1916).

[3]) Gmelin Kraut, Bd. III, 2.

[4]) Thomsen Th. U., Bd. 2.

[5]) Landolt-Tabellen 1923.

[6]) Landolt-Tabellen 1923.

sowohl Säuren, Basen wie Salzen, die geringste Hydratationswärme zeigt.

Wir können ferner aus den gefundenen Daten die maximale Arbeit des Vorganges

$$[H_2TeO_3] = [TeO_2] + H_2O \tag{4}$$

ermitteln. Aus den Löslichkeiten zweier allotroper Formen berechnet sich die Umwandlungsarbeit nach

$$A = RT \ln \frac{L_1}{L_2}.$$

Unser Fall lässt sich analog behandeln. Für das Verhältnis der H_2TeO_3-Konzentrationen in den beiden Lösungen mit H_2TeO_3 bzw. mit TeO_2 als Bodenkörper erhielten wir den Wert $\frac{K_{\mathrm{I}}}{K_{\mathrm{II}}} = 15000$. Die maximale Arbeit ergibt sich daraus bei 18° zu

$$A = 2{\cdot}3026 \cdot 1{\cdot}985 \cdot 291 \log 15000 = 5550 \text{ cal.}$$

Wegen der Unsicherheit von K_{I} beträgt der mögliche Fehler etwa 500 cal.

Unser System (4) hat keine Freiheit mehr, indem hier zwei Bestandteile in vier Phasen (H_2TeO_3, TeO_2, Wasser, Wasserdampf) auftreten. H_2TeO_3 und TeO_2 können daher unterhalb der kritischen Temperatur des Wassers nur in einem Übergangspunkt (Quadrupelpunkt) koexistieren, für welchen A verschwinden muss.

Betrachten wir zunächst das Temperaturgebiet vom Eispunkt bis zur kritischen Temperatur des Wassers ($t = 374$). Die Gleichung

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

liefert hier für $\frac{dA}{dT}$ bei $T = 291$ den Wert -15. Daraus folgt für $T = 273$:

$$A_{\text{Wasser}} = A_{\text{Eis}} = 5550 + 18{\cdot}15 = 5820 \text{ cal.}$$

Indem wir $\frac{dA}{dT}$ als konstant nehmen, berechnet sich für $T = 273 + 374$:

$$A_{647} = 5820 - 374{\cdot}15 = 210 \text{ cal.}$$

Da A somit positiv bleibt, muss der Vorgang (4) stets vollständig im Sinne von links nach rechts verlaufen, d. h. zwischen 0° und 374° C. ist tellurige Säure labil. Bei der kritischen Temperatur des Wassers geht unser System in ein vollständiges Gleichgewicht über. Hier beginnt also ein Existenzgebiet von H_2TeO_3, das an hohe Drucke gebunden ist.

Gehen wir vom Eispunkt bis zum absoluten Nullpunkt hinunter, indem wir die Reaktion auf Eis umrechnen, so bleibt auch hier A positiv. (Eine Näherungsrechnung mit dem Nernstschen Wärmesatz liefert für A_0 den Wert 8500 cal.)

Es ergibt sich somit, dass tellurige Säure erst oberhalb 374° C., aber jedenfalls erst bei hohen Temperaturen, stabil sein kann — ein einzigartiges Verhalten für ein Hydrat[1]. Dass es trotzdem gelingt, damit zu arbeiten, ist lediglich einem Mangel an Reaktionsgeschwindigkeit zuzuschreiben, was oberhalb 40° nicht mehr der Fall ist. Eine ganz ähnliche Erscheinung ist die bei Temperaturen unterhalb 100° beobachtete ausserordentlich träge Einstellung der Dampfspannung von Hydraten[2]. Bei einem Versuch, die Dissoziationsspannung der tellurigen Säure zu messen, müsste man somit stets den Sättigungsdruck des Wasserdampfes erhalten.

Für die feste selenige Säure liefert eine Überschlagsrechnung mit Hilfe der Nernstschen Näherungsgleichung einen Dissoziationsdruck von 3 mm Hg (bei 18°). Der Sättigungsdruck des Wassers beträgt bei 18° 15·5 mm. Im Gegensatz zur tellurigen Säure ist das Hydrat H_2SeO_3 beständig und hygroskopisch und das Anhydrid SeO_2 geht leicht in die Säure über.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Löslichkeit von H_2TeO_3 und TeO_2 in Salzsäure verschiedener Konzentration bestimmt, indem einerseits analytisch der Gesamttellurgehalt (bei TeO_2), andererseits elektrometrisch die Konzentration des Ions Te^{4+} ermittelt wird.

Dabei zeigt sich, dass bei Gegenwart von Salzsäure H_2TeO_3 eine rasche Umwandlung in TeO_2 erleidet.

2. Die Te^{4+}-Konzentration wächst bei steigendem Säuregehalt (der durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt wird) proportional der vierten Potenz der H^+-Konzentration. Die Gültigkeit der Reaktionsisotherme für den Vorgang

$$H_2TeO_3 + 4H^+ = Te^{4+} + 3H_2O$$

wird bewiesen. Es werden die Konstanten ermittelt:

---

[1] Mit Hilfe des Nernstschen Wärmesatzes lässt sich schliessen, dass die Molekularwärme des Hydratwassers in H_2TeO_3 aussergewöhnlich hoch sein muss (etwa 33). Vergleiche dazu Schottky, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 415 (1908).

[2] Schottky, loc. cit.

$$K_{\rm I} = \frac{[Te^{4+}]}{[H^+]^4} = 300 \quad \text{(Bodenkörper } H_2TeO_3\text{)},$$

$$K_{\rm II} = \frac{[Te^{4+}]}{[H^+]^4} = 0{\cdot}021 \quad \text{(Bodenkörper } TeO_2\text{)}.$$

3. Mit Hilfe von Potentialmessungen wird die Te^{4+}-Konzentration in reiner gesättigter H_2TeO_3-Lösung zu $0{\cdot}2 \cdot 10^{-19}$ bestimmt. Daraus leitet sich — unter Benutzung der oben ermittelten Daten — für die Löslichkeit der tellurigen Säure der Wert $0{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$ ab. Die partielle Löslichkeit (H_2TeO_3-Konzentration) beträgt etwa $0{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$. Eine gesättigte TeO_2-Lösung enthält $3 \cdot 10^{-13}$ Mole H_2TeO_3 im Liter.

4. Die „scheinbare" Dissoziationskonstante der tellurigen Säure als Base ergibt sich sodann zu

$$K_b = \frac{[Te^{4+}][OH^-]^4}{[H_2TeO_3]} = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-46}.$$

Tellurige Säure gehört somit zu den schwächsten Basen.

5. Die untersuchte Reaktion spricht insofern zugunsten des Grundgedankens der Kosselschen Säuretheorie, als hier die Existenz des positiv geladenen Zentralatoms als freies Ion nachgewiesen wird.

6. Mit Hilfe der beiden Konstanten $K_{\rm I}$ und $K_{\rm II}$ berechnet sich die maximale Arbeit des Vorganges

$$[H_2TeO_3] = [TeO_2] + H_2O$$

zu 5550 ± 500 cal. bei 18°. Eine Überschlagsrechnung zeigt, dass tellurige Säure bei allen Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur des Wassers labil sein muss.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie.
Februar 1924.

Bücherschau.

Die Restfeldtheorie der Valenz auf Grund der organischen Molekülverbindungen von R. Kremann. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge XXVII. VII + 194 Seiten mit 7 Abbildungen. Verlag von F. Enke, Stuttgart 1923.

Der Verfasser, der sich seit zwei Jahrzehnten mit der Aufnahme von Zustandsdiagrammen binärer Systeme aus organischen Verbindungen beschäftigt, hat in dieser Schrift seine Erfahrungen und die Anschauungen, zu denen er gelangt ist, zusammenfassend dargestellt. Letztere versuchen im Anschluss an die von Kossel für heteropolare Verbindungen entwickelten Vorstellungen eine Theorie der organischen Molekülverbindungen zu geben, deren homöopolaren Charakter der Verfasser selbst betont.

Das Buch zerfällt in vier Abschnitte von sehr verschiedenem Umfang. Der erste behandelt die historische Entwicklung des Valenzproblems und im Anschluss daran die Ansichten des Verfassers, der zweite die Untersuchungsmethoden, d. h. die thermische Analyse, der dritte gibt einen Überblick über die Ergebnisse und ihre Gruppierung im Lichte der entwickelten Theorie, der vierte, mehr als die Hälfte des Buches umfassende Abschnitt, schliesslich bringt eine systematische Zusammenstellung der bisher untersuchten Systeme.

Der Hauptwert des Buches liegt wohl in diesem letzten Abschnitt, der eine wertvolle Ergänzung zu dem Pfeifferschen Werke bildet. Damit soll die vom Verfasser entwickelte Theorie durchaus nicht von vornherein abgelehnt werden. Wenn ein Forscher, dem ein so grosser Teil des auf einem Gebiet vorhandenen Tatsachenmaterials zu verdanken ist, die Ansichten veröffentlicht, die ihn bei seiner Arbeit leiten, kann er auch der Aufmerksamkeit derjenigen sicher sein, die darin nur eine mehr oder weniger anregende Arbeitshypothese erblicken wollen. Ein grundsätzliches Bedenken soll aber nicht verschwiegen werden: Der Verfasser betont mit Recht den Fortschritt, der erzielt wurde, als die Beschränkung auf präparativ, meist aus Lösungen, isolierte Verbindungen fallen gelassen und die Betrachtung auch auf die Verbindungen ausgedehnt wurde, die nur aus Schmelzdiagrammen erschlossen werden konnten. Ein wirklich einwandfreies Bild wird man aber erst dann gewinnen, wenn man auch diejenigen Verbindungen einbezieht, die niemals als feste Phase beobachtet wurden und deren Existenz sich vielmehr nur aus den Eigenschaften homogener Systeme ergibt. Die systematische Forschung in dieser Richtung wird zweifellos einen dritten nicht weniger wichtigen Abschnitt in der Entwicklung unserer Kenntnis der Molekülverbindungen bilden.

Die vorliegende Schrift wird für jeden, der sich in dieses so interessante Grenzgebiet der organischen und physikalischen Chemie einarbeiten will, ein vortrefflicher Führer sein. *Halban.*

Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen. Herausgegeben von Prof. Walther A. Roth und Prof. Karl Scheel. Fünfte umgearbeitete und vermehrte Auflage. Julius Springer, Berlin 1923.

Die lange erwartete neue Ausgabe des unentbehrlichen Tabellenwerkes erschien im vorigen Sommer; dass eine Besprechung erst jetzt erfolgen kann, liegt in der Natur der Sache. Denn ein einigermassen sicheres Urteil lässt sich erst nach längerem Gebrauche fällen. Zwar weiss man von früheren Auflagen her das Buch als ein verlässliches Hilfsmittel wohl zu schätzen, doch bringt natürlich eine Neubearbeitung mancherlei Veränderung mit sich. In dieser Hinsicht bemerkt man zunächst eine Umordnung des Materials, die durch äusserliche praktische Erwägungen veranlasst ist und an die man sich erst gewöhnen muss, zumal der Umfang eine Trennung in zwei Teile nötig gemacht hat. Erleichtert wird dies durch ein sehr sorgfältig ausgearbeitetes Register, dessen man sich in der Tat öfter bedienen muss, um von ihrer Stelle verschobene und umbenannte Teile aufzufinden.

Dem modernen Fortschritt der Korpuskularphysik hat man dadurch Rechnung getragen, dass das dahin gehörige Material soweit wie möglich in einem besonderen Kapitel „Atomphysik“ zusammengefasst wurde, welches auch als Einzelheft käuflich ist und wahrscheinlich früher als die anderen Teile eine Neubearbeitung erfahren wird. Fast alle anderen Abschnitte haben wesentliche Erweiterung, manche auch formale Umänderung erfahren, und man darf wohl sagen, dass im allgemeinen eine wesentliche Verbesserung gegenüber der vorigen Auflage zu konstatieren ist. Von solchen Verbesserungen sei besonders die völlige Neuaufstellung und Durcharbeitung der Tabelle anorganischer Bildungswärmen hervorgehoben.

Eine grosse Anzahl von Mängeln ist beseitigt worden, allerdings bleibt noch einiges zu wünschen übrig. Dem Ersuchen des Vorwortes gemäss seien deshalb hier folgende Beanstandungen und Vorschläge aufgezählt.

In der Tabelle 41 (Zähigkeit) fehlen einige Stoffe, wie Acetophenon, Formamid bei 0° und 76·5°, ferner Bromoform, Diäthylanilin, Paraldehyd, Dimethylsulfat, die sämtlich gut gemessen sind. Im Literaturverzeichnis der Tabelle 75 fehlen Zitate der Arbeiten von J. Traube und P. Hein. Auch die Tabelle 120 (Löslichkeit) weist manche Lücke auf; hier hätte die zweite Auflage des Spezialwerkes von Seidell mit Vorteil benutzt werden können. Betreffs der Tabelle 182 (Brechungsexponenten) scheint es dem Berichterstatter, dass man statt der „Molekularrefraktionen“ lieber die „spezifischen Refraktionen“ angeben sollte. Denn die Einführung des Molargewichtes in die benutzte Formel — als welche hier die Lorenz-Lorentzsche benutzt ist — beruht doch nur auf einer Gewohnheit, irgendwelchen theoretischen Grund hat sie wegen der vollkommenen Unbekanntheit des „Molargewichtes“ im nicht-gasförmigen Zustand nicht. Die in der folgenden Tabelle 184 angeführten Atomrefraktionen hält der Berichterstatter nicht für so weit einwandfrei ermittelt, dass ihre Wiedergabe mit vier Stellen gerechtfertigt wäre. In die Tabelle 92 (Dichtemaximum) scheint sich auf S. 439 unter 2f bei den Zahlen für $CaCl_2$ ein kleines Versehen eingeschlichen zu haben. Die Tabelle 250 (Ausdehnungskoeffizienten) würde an Bequemlichkeit durch Einführung der Dichteabnahme statt der Volumzunahme wesentlich gewinnen. Denn die Erfahrung zeigt, dass man jene mit mindestens einem Koeffizienten weniger darstellen kann. So würde auch der Anschluss an die an anderer Stelle aufgeführten orthobaren Flüssigkeitsdichten erleichtert werden, die sich durch Formeln darstellen lassen, welche die Mendelejeffsche Dichteformel als Spezialfall einschliessen. Man kann allerdings zweifeln, ob die grosse Arbeit der Umrechnung einem Bearbeiter zugemutet werden darf. In Tabelle 221 (Dissoziations-

konstante) vermisst man die kryoskopische Bestätigung der 1904 ermittelten Dissoziationskonstante der schwefligen Säure, welche bald darauf durch Kerp und Baur erbracht wurde. Die Tabelle 192 (Elektromotorische Kräfte) ist recht knapp gehalten. Vielleicht hat dabei die Rücksicht auf die vorbildlich angelegte Sammlung von Abegg, Luther und Auerbach eine Rolle gespielt; da aber von dieser seit 1915 leider kein Ergänzungsheft erschienen ist, hätte wohl von dem seitdem hinzugewachsenen reichen Zahlenmaterial ein Teil aufgenommen werden sollen. Von allen nach 1914 erschienenen Mitteilungen ist aber nur eine zitiert.

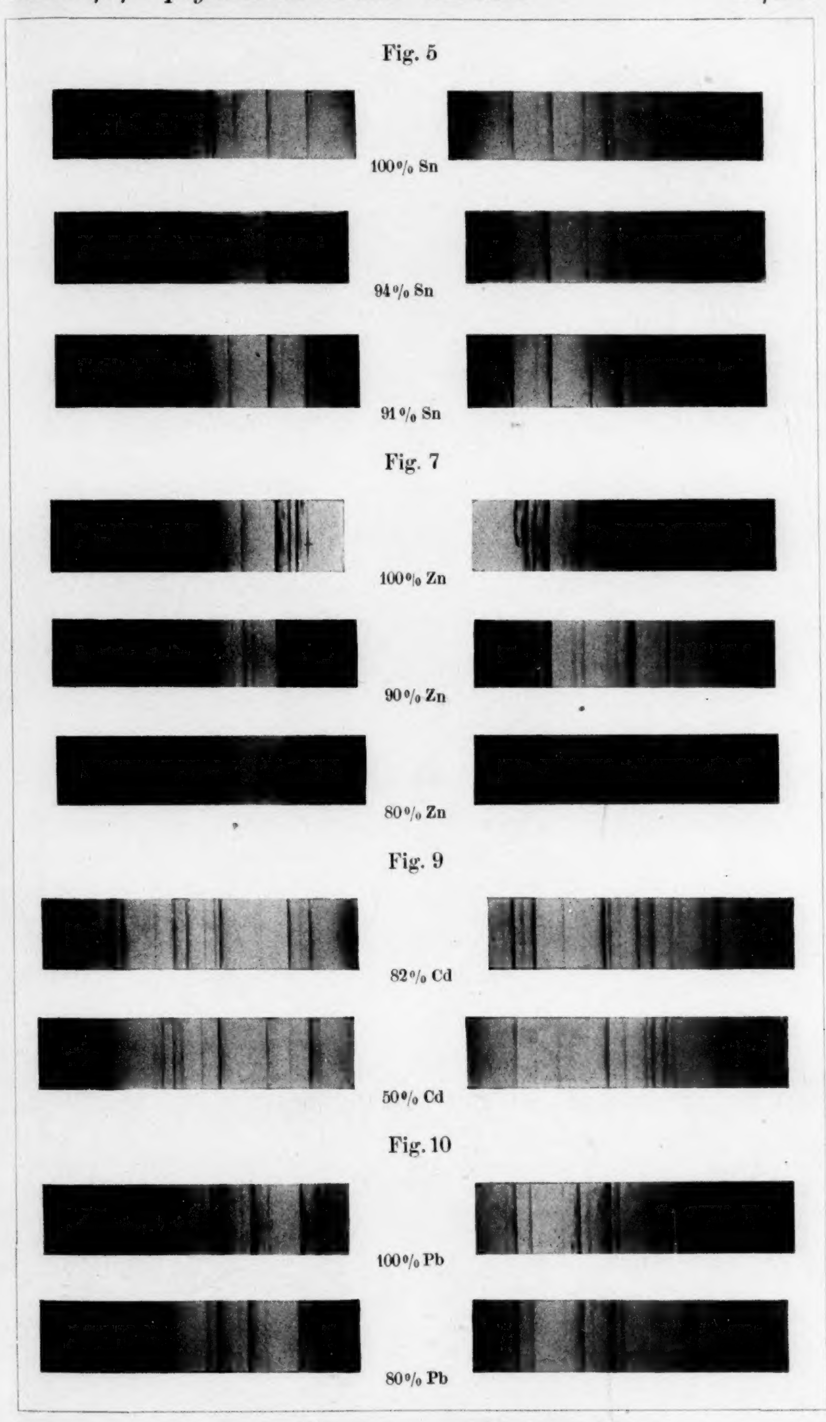
Noch wesentlich mehr ist an den Tabellen 208 ff. (Leitvermögen) und 215 (Überführungszahlen) auszusetzen. Es fehlen zahlreiche Daten, z. B. HCl und HNO_3 nach A. A. Noyes, Salze des Baryums, Thalliums, Zinks, Silbers u. a. Eine der allergenauesten Leitfähigkeitsbestimmungen, die je ausgeführt worden sind, die von Washburn und Weiland (1918) mit Kl, ist nicht einmal in der Literaturzusammenstellung zitiert. Die einzige Änderung, welche die Überführungstabelle überhaupt erfahren hat, besteht in der Einfügung einer Zeile (für HJ). Alles andere neue Material ist unberücksichtigt geblieben, und die Lücken und falschen Angaben, auf welche bei Besprechung der vorigen Auflage an dieser Stelle (**84**, 124) hingewiesen wurde, findet man unverändert wieder, einschliesslich der Druckfehler. All das darf keinesfalls bei einem so wichtigen Werke vorkommen, zumal es wohl bekannt ist, dass zur Zeit in Amerika ein Konkurrenzwerk vorbereitet wird, und man nicht zweifeln wird, dass mit den dortigen Mitteln und dem amerikanischen Organisationsvermögen etwas sehr gutes geschaffen werden kann.

In Tabelle 145 bis 151 sucht man leider vergebens die Tabelle 205 der vierten Auflage, wo die stärksten Absorptionslinien einiger Elemente in $m\mu$ angegeben sind. Wenn auch die Einordnung der Spektrallinien in Serien vom Standpunkte der heutigen Atomphysik von grosser Bedeutung ist, so muss es dem optisch arbeitenden Chemiker heute sehr angenehm sein, eine Tabelle der Emissionslinien der verschiedenen charakteristischen Spektren zu besitzen, um sie als Bezugslinien bei Absorptionsbestimmungen zu verwenden.

Für diese und für photochemische Zwecke könnten vielleicht dem in Aussicht gestellten Ergänzungsbande oder der nächsten Auflage Tabellen über die relativen Energiewerte der einzelnen Linien, die schon mehrfach recht exakt bestimmt worden sind, eingefügt werden. Dazu gehört die Energieverteilung in den verschiedenen Quecksilber- und Amalgamlampen, ferner im Funken von Zink, Aluminium usw.

Diese im Interesse des schönen wichtigen Werkes hier aufgeführten Anstände lassen sich, wenigstens soweit die tatsächlichen Angaben betroffen werden, bei Bearbeitung der angekündigten Nachträge leicht berücksichtigen. Solche Nachträge können nur von Vorteil sein, nicht allein für den Benutzer, sondern auch für die Bearbeiter, denen dadurch ihre mühsame und, im Ganzen betrachtet, bisher sehr gut gelöste Aufgabe für künftige vollständige Neuausgaben wesentlich erleichtert wird.

Jedenfalls haben alle Fachleute reichlich Grund, den beiden ausgezeichneten Herausgebern, von denen Herr Scheel an Stelle des verdienstvollen verstorbenen Mitbegründers Börnstein neu eingetreten ist, und ihren vielen Mitarbeitern für die unter den damaligen Umständen besonders erschwerte Fertigstellung des Buches dankbar zu sein; und man muss auch betonen, dass der Verlag für dessen äussere Erscheinung hinsichtlich Papier und Druck ebenso gut gesorgt hat wie vor dem Kriege. *C. D.*



v. Simson

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

P

AI
BF
GU
Br
St.
PF
Mc